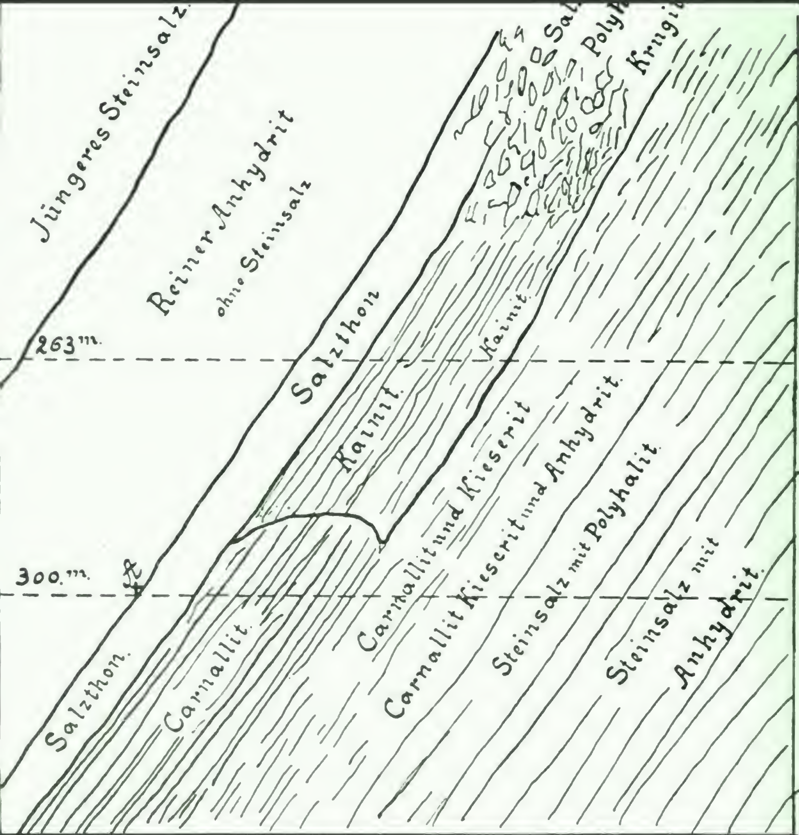


Untersuchungen über die bildungsverhältnisse der ...

Jacobus Henricus Hoff, Emil Fischer

Untersuchungen über die
Bildungsverhältnisse der
ozeanischen Salzablagerungen

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Stassfurter Salzlagers

Von

J. H. van't Hoff

und

W. Meyerhoffer, J. d'Ans, E. F. Armstrong, H. Barschall, O. Biach, W. C. Blasdale, G. Bruni, D. Chiaraviglio, F. G. Cottrell, H. M. Dawson, R. B. Denison, F. G. Donnan, T. Estreicher-Rozbiersky, H. von Euler-Chelpin, A. o'Farelly, F. Farup, N. Grassi, W. Hinrichsen, G. Just, N. Kassatkin, F. B. Kenrick, L. Lichtenstein, H. Sachs, A.P. Saunders, Norman Smith, G.L. Voerman, F. Weigert, Percy Williams, Harold Wilson.

Herausgegeben von

Professor Dr. H. Precht und Professor Dr. Ernst Cohen
Neustassfurt — Utrecht

Mit einer Gedächtnisrede auf van't Hoff
von Professor Dr. Emil Fischer Exz.

Mit 8 Tafeln und 39 Textabbildungen

Leipzig 1912
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Druck von Hallberg & Büchting Leipzig.

M. N. A.

Vorwort.

Van't Hoff erhielt für seine vom Jahre 1897 bis 1908 ausgeführten Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen finanzielle Unterstützung von der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften, und daher war er verpflichtet, diese Untersuchungen in deren Sitzungsberichten zu veröffentlichen. Die umfangreichen Bände dieser Berichte, in denen die van't Hoffschen Abhandlungen zerstreut sind, findet man in der Regel nur in den größeren Bibliotheken der Universitäten und technischen Hochschulen; sehr selten sieht man dieselben in Privatbibliotheken, und deshalb sind die Originalabhandlungen wenig zugänglich. Von den Sonderabdrücken, welche in beschränkter Anzahl hergestellt wurden, hat van't Hoff seinen Freunden einige Exemplare zur Verfügung gestellt. Die im Buchhandel erschienenen Sonderabdrücke sind längst vergriffen, denn die Nachfrage war eine sehr große. Van't Hoff hat zwar einen Auszug seiner Arbeiten in zwei Heften 1905 und 1909 im Verlage von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig unter der Bezeichnung „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen" veröffentlicht, aber dieser Auszug stellt keinen völligen Ersatz der Originalabhandlungen dar, und der Wunsch, einen Neudruck derselben im Buchhandel erscheinen zu lassen, wurde häufig laut.

Bei dem neuen Abdruck haben wir die van't Hoffsche Schreibweise, obgleich sie an vielen Stellen wenig deutlich ist und den Ausländer verrät, unverändert beibehalten und nur die allernotwendigsten Änderungen vorgenommen. Auf Wunsch der Verlagsanstalt haben wir uns damit einverstanden erklärt, die zweifarbigen Abbildungen zur Vereinfachung des Druckes auf besondere Tafeln zu vereinigen.

Van't Hoff betrachtete die Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen mit der Herausgabe des 52. Heftes im April 1908 keineswegs als abgeschlossen und überließ es dem Verbande zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten, welcher im Dezember 1905 von van't Hoff, Precht und Rinne begründet worden war, die Untersuchungen fortzusetzen. Über die Organisation dieses Verbandes hat van't Hoff auf dem zweiten deutschen Kalitag in Staßfurt am 13. Mai 1906 ausführlich berichtet.

Auf Anregung des genannten Verbandes hat Herr Professor Dr. A. Gutbier in Erlangen mit Hilfe von Assistenten die Fortsetzung der van

'tHoffschen Arbeiten übernommen. Durch seinen Ruf nach Stuttgart wurden zwar die Arbeiten unterbrochen, er hofft aber, im Herbst dieses Jahres die Veröffentlichung in der Zeitschrift für angewandte Chemie bewirken zu können.

Gelegentlich der Veranstaltung des sechsten deutschen Kalitages in Göttingen am 8. und 9. Juni 1912 fand im geologischen Institut der Universität eine Ausschußsitzung des Verbandes statt, in welcher auch über die Fortsetzung der van 't Hoffschen Untersuchungen verhandelt wurde. Herr Generaldirektor Dr. Kubierschky aus Eisenach hob besonders hervor, daß es erwünscht sei, zwei Untersuchungsreihen zwischen den Temperaturen von 25 und 83° ausführen zu lassen, damit das von van 't Hoff uns hinterlassene Lehrgebäude, welches einstweilen nur im Fundament, im Erdgeschoß und Dachgeschoß fertig ausgebaut vorliegt, auch in seinen übrigen Etagen vollendet würde. In diesem Sinne empfiehlt Kubierschky, vorläufig nach dem Vorgange von van 't Hoff die Verhältnisse bei 45 und 65° klarzustellen. Hiernach würden sich schon eine Fülle von Anregungen und besonders auch für die Praxis wertvolle Fingerzeige ergeben, und ohne weiteres wird auch das Bedürfnis an den Tag kommen, die Untersuchungen auf die Temperaturen 5, 15, 35, 55, 75, 100 und darüber hinaus zu erstrecken. Mit dieser Arbeit wird man dann auch wissenschaftlich und praktisch das Kommen und Gehen der Einzelsalze und Doppelsalze verfolgen können, wie es in großen Zügen von van 't Hoff in seinen „Paragenesen" schon festgestellt ist.

Wir hoffen und wünschen, daß das von van 't Hoff begründete Lehrgebäude über die Bildung der deutschen Kalisalzlagerstätten weiter ausgebaut wird zum Ruhme und Segen einer deutschen Industrie, die berufen ist, für die ganze Erde fruchtbringend zu wirken, damit durch Erhöhung der Produktion in der Landwirtschaft von sämtlichen Nationen diejenigen Nährstoffe erzeugt werden können, die sie gebrauchen.

Utrecht und Neustaßfurt, im Juli 1912.

Ernst Cohen. Heinrich Precht.

Inhaltsverzeichnis.

Gedächtnisrede auf

Jacobus Henricus van 't Hoff.

Von Emil Fischer.

Fast 15 Jahre gehörte Jacobus Henricus van 't Hoff unserem Kreise an, als er am 1. März dieses Jahres seine an wissenschaftlichen Großtaten so reiche Laufbahn beschloß.

Seine Berufung von Amsterdam nach Berlin im Winter 1895/96 war ein ungewöhnliches Ereignis; denn seit länger als 100 Jahren hatte die Akademie keinen ausländischen Gelehrten mehr zu ihrem ordentlichen Mitgliede gewählt.

Freunde und Angehörige des Berufenen sind deshalb nicht ganz ohne Sorge gewesen, wie ihm der Wechsel von Wohnsitz, Vaterland und Berufstätigkeit auf die Dauer behagen werde. Aber das feine Gefühl für die Wirklichkeit und ihre Möglichkeiten, das ihn auf seinen wissenschaftlichen Entdeckungsfahrten stets den rechten Weg finden ließ, hat ihn auch bei diesem persönlichen Entschlusse nicht getäuscht. Mitsamt seiner Familie konnte er sich rasch in deutsche Verhältnisse einleben, und fand hier einen Wirkungskreis, der seinen Neigungen und Gewohnheiten in jeder Beziehung zusagte. Nicht minder schnell gelang es ihm, durch unermüdliche leidenschaftliche Hingabe an die Wissenschaft, durch aufmerksame Mitarbeit bei den besonderen Aufgaben unserer Akademie, durch einfaches, bescheidenes Wesen und eine tüchtige Dosis gesunden Humors zu der Hochachtung vor seinen Leistungen auch das persönliche Vertrauen und die aufrichtige Zuneigung der Kollegen zu erwerben.

Die Worte warmer Anerkennung, die ich im Auftrage der Akademie seinem Gedächtnis widme, gelten deshalb nicht allein dem großen Naturforscher, sondern ebensosehr dem lieben Fachgenossen als Dank für jahrelange nie getrübte Freundschaft.

van 't Hoff, geboren am 30. August 1852 zu Rotterdam als Sohn eines Arztes, verriet schon in früher Jugend den werdenden Naturforscher durch Sammeln von Pflanzen und Insekten. Dazu gesellte sich bald die Vorliebe für chemische Experimente, die sogar zu Schaustellungen für Eltern

und Kameraden ausgestaltet und durch Erhebung von Eintrittsgeldern auch zu einer Einnahmequelle gemacht wurden. Der in der letzten Maßregel hervortretende Erwerbssinn scheint sich aber nicht entwickelt zu haben, denn alle späteren Berichte bekunden die Neigung, materielle Vorteile der unbedingten Hingabe an Wissenschaft und freie Forschung zu opfern.

Zufolge eines Kompromisses mit dem Vater, der den Sohn am liebsten für die juristische Laufbahn bestimmt hätte, entschloß er sich zwar, Technologe zu werden, und absolvierte zu diesem Zweck erst die höhere Bürgerschule und dann die Polytechnische Schule zu Delft.

Aber ein kurzer Aufenthalt in einer Zuckerfabrik genügte zu der Erkenntnis, daß die manchmal monotone Tätigkeit des Praktikers auf die Dauer seinem spekulativ veranlagten Geiste keine Befriedigung gewähren werde.

In der Antrittsrede, die er vor 15 Jahren am Leibniztage hier hielt, skizzierte er seinen Studiengang mit folgenden Worten: „Für die chemische Technik bestimmt, führte mich mein mathematisches Bedürfnis alsbald nach der Universität Leiden, und ich widmete mich der Mathematik, bis die alte Liebe zur Chemie wieder in den Vordergrund trat und mich ein paar großen Zentren der Strukturchemie zuführte, bei Kekulé in Bonn und bei Wurtz in Paris. Dieser doppelte Drang zur Mathematik einerseits und zur Chemie andererseits hat sich dann meinen sämtlichen wissenschaftlichen Bestrebungen aufgeprägt."

Bei der Wahl von Bonn als Studienort war für den jungen Kandidaten der Wunsch ausschlaggebend, von Kekulé, dem berühmten Begründer der Strukturchemie, der seit 1867 eine überaus fruchtbare Lehrtätigkeit an der rheinischen Hochschule ausübte, Aufklärung über gewisse Schwierigkeiten seiner Lehre zu erhalten.

Unter Kekulés Anleitung ist dann eine kleine Experimentalarbeit entstanden, die den Inhalt von van 't Hoffs erster Publikation „Über eine neue Synthese der Propionsäure" bildete, aber keineswegs aus dem üblichen Rahmen solcher Erstlingsversuche hervortrat. Ungleich größere Wirkung haben sicherlich Kekulés Vorlesungen und der Ideenkreis, der im Bonner Institut gepflegt wurde, auf die Entwicklung des jungen Theoretikers gehabt. Er lernte hier die von dem Meister ersonnenen und noch heute viel gebrauchten Atommodelle, speziell das Modell des Kohlenstoffatoms kennen, und der geometrische Gedanke, der darin liegt, aber von Kekulé als verfrüht beiseite geschoben wurde, hat zweifelsohne als Keim bei van 't Hoffs stereochemischen Vorstellungen mitgewirkt. Zur Reife sind diese aber erst gelangt nach einem Aufenthalt in Paris, wo er mit dem von Louis Pasteur klar entwickelten Begriff der molekularen Asymmetrie bekannt wurde.

Die Übertragung der Pasteurschen Idee auf die Strukturchemie und das Kekuléschen Modell des Kohlenstoffatoms war dann der glückliche Gedanke, durch den der Begriff des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und die moderne Stereochemie entstand.

Die erste Veröffentlichung seiner Entdeckung gab van 't Hoff im September 1874 durch eine in holländischer Sprache geschriebene Broschüre von nur 11 Seiten, der er im folgenden Jahre eine größere mit dem Titel „La Chimie dans l'Espace" folgen ließ. Hier sind die Folgerungen der neuen Betrachtung auch für komplizierte Fälle mit großer Konsequenz gezogen.

Über die Aufnahme dieser Ideen durch die zeitgenössischen Chemiker begegnet man vielfach der Meinung, daß die meisten sich ablehnend oder doch gleichgültig verhalten haben, selbst nachdem J. Wislicenus einer deutschen Übersetzung des Werkes von Herrmann im Jahre 1877 eine warme Empfehlung mit auf den Weg gegeben hatte.

Ich muß dieser Meinung widersprechen, denn ich erinnere mich sehr wohl, wie mein Lehrer Adolf v. Baeyer im Sommer 1875 eines Tages, als ihm van 't Hoff die französische Broschüre mit einigen Modellen zugeschickt hatte, im Laboratorium erschien und uns erklärte: „Da ist wirklich mal wieder ein neuer guter Gedanke in unsere Wissenschaft gekommen, der reiche Früchte tragen wird." Beim Anblick der Modelle und dem Vergleich mit den Strukturformeln der Weinsäure, Fumar- und Maleinsäure waren auch wir Jüngeren sofort in der Lage, uns von der Brauchbarkeit der neuen Theorie zu überzeugen, und sie ist dann vielfach Gegenstand unserer Gespräche gewesen. Ernsten Widerspruch hat sie auch niemals erfahren, denn ein Angriff von H. Kolbe aus dem Jahre 1878, der gleichzeitig gegen Struktur- und Stereochemie gerichtet war und mehr mit groben Witzen als mit sachlichen Gründen operierte, hat in der chemischen Welt sicherlich das Gegenteil von der beabsichtigten Wirkung ausgeübt. Allerdings dauerte es längere Zeit, bis die Folgerungen der neuen Theorie einer ausgedehnten experimentellen Prüfung unterworfen wurden, bis sie in Mode kam, wie man zu sagen pflegt. Aber die organische Chemie bot zu jener Zeit ohnedies schon eine so große Fülle von Aufgaben, daß alle Hände auf Jahre hinaus beschäftigt waren. Zudem wird die Experimentalforschung nicht, wie mancher denkt, ausschließlich oder vorzugsweise durch die Theorien gelenkt. Ich bin im Gegenteil der Meinung, daß sie mehr von den Methoden und den ihr zur Verfügung stehenden materiellen Hilfsmitteln abhängig ist. Man kann Versuche anstellen ohne jede vorgefaßte Meinung, sobald man Instrumente und Materialien zur Hand hat, und mancher ausgezeichnete Naturforscher ist allen Theorien zum Trotz ausgezogen auf freie Entdeckungsfahrt, ähnlich einem Jagdhund, nur seiner Nase folgend, wie es der Chemiker

Priestley im 18. Jahrhundert seinen Fachgenossen dringend empfohlen hat.

Aber sobald es sich um systematische Bearbeitung großer Gebiete und um die bequeme Ordnung zahlreicher Beobachtungen handelt, sind die Theorien ebenfalls unentbehrlich. Das hat sich auch bei der Stereochemie gezeigt. Ihr Nutzen trat immer deutlicher zutage, als die organischen Chemiker sich entschlossen, die schwierigen Kapitel der Terpene, der hydroaromatischen Substanzen, der Kohlenhydrate, der Proteine, wo es sich um zahlreiche feine Isomerien und meistens um optisch aktive Substanzen handelt, systematisch zu studieren.

Was van 't Hoff an der Hand seines Modells auch für solche komplizierten Fälle in bezug auf Konfiguration, optisches Drehungsvermögen, Anzahl der Formen usw. vorausgeschaut, ist dann in geradezu staunenerregender Weise bestätigt worden.

Von dem ursprünglichen Gedanken, die Strukturchemie ins Sterische überzuleiten, kann man wohl sagen, daß er in der Luft gelegen habe; denn J. Wislicenus ist energisch dafür eingetreten, und A. v. Baeyer hat mir öfters erzählt, daß er 4 Jahre vor van 't Hoffs Publikation mit dem Kekuléschen Modell die Moleküle der von ihm entdeckten isomeren Hydromellithsäuren ganz im Sinne der heutigen Stereochemie aufgebaut, aber nicht den Mut gehabt habe, die Zeichnungen seiner Abhandlung über diese Körper einzureihen.

Selbst die Idee des asymmetrischen Kohlenstoffatoms ist gleichzeitig in einem anderen Kopf, bei dem französischen Chemiker J. A. Le Bel, entstanden und ebenfalls so geschickt verwertet worden, daß er mit vollem Recht als Mitbegründer der Stereochemie gilt. Niemand hat das mehr anerkannt als van 't Hoff selbst, der sogar eine spätere Auflage seiner Schrift Herrn Le Bel widmete. Von Le Bel sind auch wertvolle Versuche zur experimentellen Prüfung des Gedankens angestellt worden, und ihm verdanken wir ferner die kühne Ausdehnung der Spekulation auf die asymmetrischen Stickstoffverbindungen.

Aber worin van 't Hoff unbestritten voransteht, das ist die außerordentlich sorgfältige und ausdauernde Durchmusterung aller Beobachtungen auf dem weiten Gebiete der optisch aktiven, der ungesättigten und der zyklischen Verbindungen, im Lichte seiner Theorie, deren Ausbau ihn bis in die letzten Lebensjahre beschäftigte.

Am meisten hat mich dabei immer die seltene Vereinigung von kühner Spekulation mit vorsichtiger Kritik überrascht, denn van 't Hoff ist stets dort stehengeblieben, wo der tatsächliche Untergrund schwankend wurde und überließ es anderen, die Grenzen zu überschreiten, wo die Hypothese

mit den Tatsachen in Widerspruch kommen konnte. Nur so ist es möglich gewesen, daß kaum eine seiner Voraussagungen zurückgenommen werden mußte, und erst in allerletzter Zeit haben sich Erscheinungen gezeigt, die eine kleine Abänderung seiner Vorstellungen nötig machen.

Wenige Monate nach dem Erscheinen der ersten Schrift über die Stereochemie erwarb van 't Hoff im Alter von 22 Jahren zu Utrecht den Doktortitel, aber merkwürdigerweise nicht für Chemie, obschon eine kleine Experimentaluntersuchung über Zyanessigsäure und Malonsäure den Inhalt seiner Dissertation bildete, sondern für Mathematik und Physik. Vielleicht hat die Fakultät zu Utrecht damit der wohlberechtigten Hoffnung Ausdruck geben wollen, daß der junge Doktor diese Wissenschaften noch mit größerem Erfolge in den Dienst der Chemie stellen werde, als es bereits durch die stereochemischen Betrachtungen geschehen war.

Nach der Promotion begann die Sorge um den Erwerb einer passenden Lebensstellung, die aber erst zwei Jahre später durch die Anstellung als Dozent an der Tierarzneischule zu Utrecht ihre Lösung fand. In der Zwischenzeit befriedigte er seine bescheidenen materiellen Lebensansprüche durch Erteilung von Privatunterricht.

Trotz dieser lästigen Nebenbeschäftigung war es für ihn eine Periode intensivster geistiger Arbeit, deren Früchte zum Teil in dem zweibändigen Werk „Ansichten über organische Chemie“ niedergelegt sind. Obschon dieses Buch nicht entfernt den Einfluß auf unsere Wissenschaft ausübte wie die „Lagerung der Atome im Raum“, so bildet es doch ein unentbehrliches Glied in der Kette von Gedanken, die van 't Hoff aus dem engeren Bereiche der Kohlenstoffverbindungen in die allgemeine Chemie hinausführten.

Ausgehend von dem Wunsche, den Verlauf organisch chemischer Vorgänge nicht allein von der qualitativen Seite, sondern auch nach der Quantität und dem zeitlichen Verlauf kennen zu lernen, sah er sich gezwungen, das Problem der chemischen Dynamik anzugreifen.

Wilhelm Ostwald hat uns in der trefflichen Gedächtnisrede bei der von der Chemischen Gesellschaft veranstalteten Feier vor sechs Wochen erzählt, wie van 't Hoff selbst diesen Teil seiner Gedankenentwicklung im heiteren Kreise schilderte.

Angeregt durch einen Besuch des Kaisers von Brasilien, Dom Pedro, hatte er den Plan gefaßt, seine Theorie durch eine umfassende Untersuchung der Dibrombernsteinsäure zu prüfen.

Aber die Reaktionen verliefen anders als er sich gedacht, und die Arbeit blieb liegen, wie man jetzt sagen darf, zum Glück für van 't Hoff, der hier vielleicht in dieselben Trugschlüsse gekommen wäre, deren Opfer

später andere geworden sind. Indessen fiel ihm bei den mißlungenen Versuchen auf, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffs beim Kochen der wässerigen Lösung ein langsam verlaufender und deshalb zeitlich meßbarer Prozeß ist. So kam er darauf, sich mit der Reaktionsgeschwindigkeit und bald nachher auch mit den chemischen Gleichgewichten zu beschäftigen.

Inzwischen war er 1877 an die neugegründete Universität Amsterdam als Lektor berufen und ein Jahr später zum Professor der Chemie, Mineralogie und Geologie befördert worden.

Der größere Kreis von Schülern und die reichlicher fließenden materiellen Hifsmittel haben ihm hier die Möglichkeit gegeben, eine fruchtbare Lehrtätigkeit zu entfalten und gleichzeitig seine theoretischen Betrachtungen durch eine Reihe von Experimentalarbeiten zu prüfen. Das Ergebnis dieser umfassenden Untersuchungen ist niedergelegt in den 1884 erschienenen „Études de Dynamique chimique", die 12 Jahre später von Ernst Cohen unter dem Titel „Studien zur chemischen Dynamik" von neuem herausgegeben wurden.

Aus dem reichen Inhalt des Buches seien hier nur erwähnt die scharfe Definition der Reaktionsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von der Temperatur, der Begriff des beweglichen Gleichgewichts und der Umwandlungstemperatur, die thermodynamische Berechnung der chemischen Affinität und die Kritik des Berthelotschen Satzes von der maximalen Arbeit.

Obschon manche seiner Betrachtungen nicht ganz neu waren, so kann doch die Wirkung, welche das Werk auf die chemische Dynamik ausübte, dem Einfluß der Stereochemie auf das Studium der Kohlenstoffverbindungen gleichgesetzt werden; denn van 't Hoff hat die neuen Begriffe im Gegensatz zu Gibbs, dem wir ganz ähnliche Studien vom mathematischen Standpunkt aus verdanken, im unmittelbaren Anschluß an die Wirklichkeit gefunden und ihre Fruchtbarkeit an einem großen experimentellen Material dargelegt.

Allerdings sollen seine mathematischen Ableitungen nach dem Urteil der Sachverständigen nicht immer streng den Regeln der Kunst genügen. Um so bewundernswerter ist seine Intuition, die ihn trotzdem stets zum richtigen und meist durch Einfachheit ausgezeichneten Endresultat führte.

Die Bearbeitung des Affinitätsproblems, das mit der Gleichgewichtslehre im engen Zusammenhang steht und deshalb den Gegenstand der letzten Kapitel der „Études de Dynamique chimique" bildet, hat van 't Hoffs dritte und größte Entdeckung, die Theorie des osmotischen Drucks und der Lösungen zur Folge gehabt. In dem für die Kenntnis seiner Ideenentwicklung so wichtigen Vortrag vor der hiesigen chemischen Gesellschaft

im Dezember 1893 erzählte er selbst mit charakteristischen Wendungen, wie jene Lehre entstanden ist.

Durch seinen botanischen Kollegen an der Universität Amsterdam, de Vries, war er mit den Messungen des osmotischen Druckes durch den Pflanzenphysiologen Pfeffer bekannt geworden und hatte sie alsbald benutzt, um die Anziehung des Wassers durch Salze, z. B. Natriumsulfat, zahlenmäßig festzustellen.

Als er dann ferner versuchte, eine für gasförmige Systeme von ihm abgeleitete thermodynamische Gleichung auch für verdünnte Lösungen anzuwenden, kam ihm der glückliche Einfall, daß mit dem dort benutzten Begriff der halbdurchlässigen Wand bei Lösungen die reversiblen Umwandlungen ebenfalls durchführbar sind. Aus diesem Gedanken ergab sich zunächst die Übertragung der Gasgesetze von Boyle und Gay-Lussac auf die verdünnten Lösungen. Noch viel überraschender war das Resultat, als der Wert *R* in der bekannten Gasgleichung mit dem osmotischen Druck für verdünnte Zuckerlösungen berechnet und gleich groß gefunden wurde.

Die physikalische Deutung des Resultates hieß aber: „Nichts anderes, als daß der Zucker einen osmotischen Druck ausübt, demjenigen Druck gleich, welchen er bei derselben Konzentration und Temperatur im gasförmigen Zustande ausüben würde". Die daraus folgende Anwendbarkeit von Avogadros Satz auf Zuckerlösungen erschien dem Entdecker zuerst als Zufall. Als er aber seine Betrachtungen auf die von Raoult gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die Erniedrigung von Dampfdruck und Gefrierpunkt bei Lösungen ausdehnte, ergab sich eine überraschende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

Trotzdem übergab der vorsichtige Forscher seine Resultate erst im Oktober 1886 durch eine der schwedischen Akademie vorgelegte Abhandlung der Öffentlichkeit, nachdem die von ihm aus Raoults Zahlen berechnete Schmelzwärme des Bromäthylens auf seine Bitte durch Pettersson experimentell geprüft und bestätigt worden war.

Welch verblüffenden Eindruck van 't Hoffs geniale Theorie auf die zeitgenössischen Chemiker machte, kann ich aus eigener Erfahrung bezeugen. Ich wurde zufällig bald nach dem Erscheinen der schwedischen Abhandlung im Frühjahr 1887 damit bekannt gemacht durch den Mann, der am meisten zu ihrer Förderung beigetragen hat, durch Svante Arrhenius. Er arbeitete damals unter Leitung von Friedrich Kohlrausch im physikalischen Laboratorium der Universität Würzburg und war häufiger, gern gesehener Gast im chemischen Institut. Eines Tages erschien er dort, um mir über die van 't Hoffsche Untersuchung zu berichten. Mit berechtigter Freude konnte er zufügen, daß es ihm gelungen sei, die Abweichung

mancher Stoffe von jenen Gesetzen zu erklären. Es handle sich dabei stets um Elektrolyte, von denen er annehme, daß sie durch den Lösungsvorgang in die Ionen dissoziiert würden und nach dem Grade der Dissoziation, der durch das elektrische Leitvermögen zu messen sei, größeren osmotischen Druck zeigen müßten.

Obschon die Betrachtungen meinem eigenen Arbeitsfelde ferne lagen, so konnte ich mich doch nicht der Überzeugung verschließen, daß man es hier mit einem neuen großartigen Einblick in das weite Gebiet der Lösungen zu tun habe. Ich bin dann mit der Mehrzahl der Fachgenossen der weiteren Entwicklung dieser Theorie, wenn auch aus der Ferne, so doch mit aufrichtiger Freude, gefolgt, obschon gelegentlicher Mißbrauch derselben von seiten allzu eifriger Anhänger zum Widerspruch reizen konnte.

Die Verbreitung der neuen Lehre ist außerordentlich gefördert worden durch die 1887 gegründete Zeitschrift für physikalische Chemie, die unter der Leitung von Wilhelm Ostwald und der dauernden Mitwirkung van 't Hoffs bald der Sammelpunkt für alle Arbeiten auf diesem Gebiete wurde. Enthielt doch schon ihr erster Band die ausführliche Darlegung der Lösungstheorie durch van 't Hoff und die erste zusammenfassende Darstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie von Arrhenius.

Die zunächst nur für Flüssigkeiten geltende Betrachtung konnte von van 't Hoff schließlich auch auf die Mischungen fester Körper und auf die in festen Substanzen absorbierten Gase übertragen werden. So entstand der wichtige Begriff der festen Lösungen.

Trotz vereinzelten Widerspruchs hat die Theorie des osmotischen Druckes schneller als die Stereochemie befruchtend auf die Experimentalforschung eingewirkt. Der Grund dafür liegt wohl in ihrer viel allgemeineren Bedeutung und der Möglichkeit, sie auf den verschiedensten Gebieten der Chemie und Physik durch die Beobachtung zu prüfen. Welch unermeßlicher Strom von Anregung daraus hervorgegangen ist, zeigt das plötzliche Anschwellen der physikalisch-chemischen Literatur.

Daß den ungewöhnlichen Leistungen van 't Hoffs nicht allein die Anerkennung der engeren Fachgenossen, sondern auch der verschiedensten gelehrten Korporationen in reichem Maße zuteil wurde, versteht sich von selbst. Am bekanntesten davon ist die Verleihung des Nobelpreises im Jahre 1901, wo van 't Hoff als erster Chemiker diese Ehrung erhielt.

Ebensowenig braucht man sich zu wundern, daß auch außerhalb seines Vaterlandes der Wunsch rege wurde, ihn als Lehrer und wissenschaftliche Zierde für Hochschulen zu gewinnen. Bereits im Jahre 1887 hatte Leipzig einen solchen Versuch gemacht, was man in Amsterdam mit der Bewilligung eines neuen Institutes beantwortete. Dasselbe wurde ganz nach den An-

gaben van 't Hoffs gebaut und 1891 in Betrieb genommen. Damit waren wohl alle Wünsche, die er in bezug auf äußere Hilfsmittel für seine Arbeiten hegte, erfüllt, und der große internationale Schülerkreis, der sich um ihn versammelte, sorgte auch dafür, daß die neuen Einrichtungen im Dienste der Wissenschaft gründlich ausgenutzt wurden. Aber mit dem vergrößerten Institut waren für den Leiter auch die Sorgen der Verwaltung und des Unterrichts gewachsen.

Der Konflikt zwischen den Neigungen des Forschers und den Pflichten des Lehrers, den auch mancher andere Gelehrte zu bestehen hat, trat bei ihm besonders scharf hervor und erweckte den Wunsch nach weitgehender Befreiung von den Amtsgeschäften, der ihm allerdings im Rahmen der Amsterdamer Universitätseinrichtungen nicht erfüllt werden konnte. Die Kunde davon verbreitete sich in Deutschland und hat schließlich die Übersiedelung van 't Hoffs nach Berlin zur Folge gehabt. Allerdings mißlang der Versuch, ihn für unsere Universität zu gewinnen. Durch den Tod von Kundt und Helmholtz, deren Verlust wir kurz nacheinander zu beklagen hatten, war 1894 die Experimentalphysik verwaist, und nachdem der anfänglich für die Universität in Aussicht genommene Friedrich Kohlrausch als Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausersehen war, tauchte der Gedanke auf, für den Lehrstuhl der Physik an der Universität van 't Hoff zu berufen. So ungewöhnlich dieser Vorschlag auch in mancher Beziehung sein mochte, so wurde er doch von der Unterrichtsverwaltung ohne Zögern angenommen und Herr Planck als erster Unterhändler nach Amsterdam geschickt. Die Folge war ein Gegenbesuch von van 't Hoff in Berlin, wo es zu eingehenden Verhandlungen mit der Behörde kam. Bei diesen zeigte der Gelehrte soviel kluge Überlegung, zähe Ausdauer und unerschütterliche Ruhe, daß der vielgewandte Vertreter des Kultusministeriums Friedrich Althoff in den bewundernden Ruf ausbrach: „Dieser Holländer ist mir über".

Obschon van 't Hoff uns gegenüber seine besondere Freude über die ehrende Anerkennung seiner physikalischen Vollwertigkeit und über das weite Entgegenkommen der Unterrichtsverwaltung ausgesprochen hatte, so lehnte er doch sofort nach der Heimkehr das Anerbieten ab. Offenbar hatte er das Gefühl, sich mit den Anforderungen der Experimentalphysik und den vielfältigen Geschäften einer Berliner Professur noch weniger befreunden zu können, als ihm dies in Amsterdam auf die Dauer mit der chemischen Professur gelungen war. Aber die Fäden zwischen ihm und Berlin waren nun einmal geknüpft, und schon während seines hiesigen Aufenthaltes hatte man die Möglichkeit einer späteren Berufung durch die Akademie im engeren privaten Kreise erwogen. Er ließ keinen Zweifel darüber, daß eine von allen

Nebenpflichten befreite Tätigkeit am meisten seinen Neigungen entspräche, und einige Monate später, im April 1895, nahm er als Vorsitzender der Versammlung holländischer Naturforscher und Ärzte zu Amsterdam Gelegenheit, auch öffentlich für die Schaffung derartiger Stellen einzutreten. Noch drastischer brachte er kurz nachher seine Überzeugung zum Ausdruck, indem er die Amsterdamer Professur plötzlich aufgab, um zunächst der Ruhe zu pflegen. Mit der Familie zog er erst in den badischen Schwarzwald und dann, als die Tage kürzer wurden, langsam der Sonne nach bis Lugano, alles mit Ausnahme des Gotthardtunnels zu Fuß abmachend, Omnia sua secum portans, wobei der jüngste, erst sechsjährige Sohn meist auf den Schultern des Vaters reiten durfte. Was Seume vor 100 Jahren mit dem Spaziergang nach Syrakus vollbracht, das hat van 't Hoff im Zeitalter der Eisenbahnen nochmals geleistet, auch nach Kilometern, wenn man den Weg mit der Zahl der sechsköpfigen Familie multipliziert.

Von der Schweiz knüpfte er die Verhandlungen mit Berlin wieder an, und nun erfolgte nach dem einmütigen Vorschlag der Fachgenossen im Winter 1895/96 seine Berufung als Mitglied der Akademie. Gleichzeitig wurde er zum Honorarprofessor an der Universität ernannt, und im Frühjahr 1896 fand die Übersiedelung nach Berlin statt.

Glücklicherweise brauchte van 't Hoff kein großes Institut, das man so rasch nicht hätte herrichten können. Für die von ihm geplanten Untersuchungen genügte ein kleines Laboratorium, für dessen Einrichtung in einem Mietshause sein Freund und Mitarbeiter Meyerhoffer Sorge trug.

Und nun beginnt die lange Reihe von Experimentalarbeiten über die ozeanischen Salzablagerungen, speziell die Staßfurter Salze, welche an die bereits in Amsterdam angestellten Versuche über Umwandlungserscheinungen und Doppelsalzbildung anknüpfen. In 52 Abhandlungen, die sämtlich in unseren Sitzungsberichten erschienen, sind die Resultate niedergelegt, durch die das verwickelte Problem in den Grundzügen und für eine konstante Temperatur gelöst wurde.

Drei Jahre vor seinem Tode hat er sie abgeschlossen, aber gleichzeitig für ihre Weiterführung von anderer Hand Sorge getragen.

Unter Mitwirkung von Mineralogen, Geologen und Chemikern der Staßfurter Industrie und mit materieller Unterstützung durch unsere Akademie, den Verein deutscher Ingenieure und das Kalisyndikat ist ein wissenschaftlicher Verband für die Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten ins Leben getreten, der auch die weitere physikalisch-chemische Bearbeitung des Gebietes auf dem von van 't Hoff gebahnten Wege betreiben wird.

Das Studium der Kalisalze ist an Umfang zweifellos die größte Experimentalarbeit van 't Hoffs, und der theoretischen Durchdringung des

Problems steht hier ebenbürtig die unermüdliche, über 12 Jahre sich erstreckende Sammlung der Beobachtungen zur Seite. Manche interessante geologische Frage wird dabei berührt und zugleich die Synthese von Mineralien durch die erste künstliche Bereitung von mehreren Staßfurter Salzen bereichert.

Zu dem Ruhm des schöpferischen Theoretikers gesellt sich nun auch der Lorbeer des geschickten, sorgfältigen und ausdauernden Experimentators.

Manche seiner Freunde haben die Berliner Periode als eine Zeit der Ruhe oder wohl gar der Erschöpfung angesehen, die nach den vorausgegangenen theoretischen Leistungen begreiflich gewesen wäre. Aber könnte es nicht auch umgekehrt so sein, daß das von van 't Hoff früher bearbeitete Gebiet gerade durch seine Entdeckungen erschöpft war? Wo die naturwissenschaftliche Spekulation ernten will, muß der Acker zuvor durch die Beobachtung vorbereitet sein, und je gründlicher der theoretische Schnitter sein Werk besorgt hat, um so länger dauert es, bis wieder neue Früchte heranreifen. Tatsächlich ist seit zwei Dezennien, wenn man von der Radioaktivität absieht, keine Theorie in der Chemie aufgetaucht, die den zuvor erwähnten van 't Hoffschen Ideen an Einfachheit und allgemeiner Gültigkeit gleichgestellt werden könnte. Wahrscheinlich hat er diesen Zustand der Wissenschaft richtig empfunden und sich zum Experiment, dem Jungbrunnen des Naturforschers, geflüchtet, ähnlich dem alternden Faust, der von der Spekulation übersättigt, sich nach den Brüsten der ewig jungen Natur zurücksehnt.

Wie wenig durch die scheinbare Ruhe seine Unternehmungslust vermindert war, lehrt der letzte Abschnitt seiner wissenschaftlichen Arbeit. Trotz vorgeschrittenen Alters und den Plagen einer tückischen Krankheit faßte er vor einigen Jahren den kühnen Entschluß, sich den Grundproblemen der Biologie, insbesondere der Bildung organischer Materie in den Pflanzen, zuzuwenden. Zwei Veröffentlichungen in unseren Sitzungsberichten „Über synthetische Fermentwirkung" zeigen den Weg an, den er zu beschreiten gedachte.

Um für die Versuche frisches Pflanzenmaterial zur Hand zu haben und gleichzeitig die für seinen körperlichen Zustand unzuträgliche Großstadtatmosphäre zu vermeiden, hatte er Wohnsitz und Arbeitsstätte nach dem Vorort Steglitz verlegt. Das Laboratorium war noch bescheidener als das mit Meyerhoffer benutzte. Es bestand aus einem kleinen Holzhaus mit sehr einfacher Einrichtung, das er auf dem Gelände der Domäne Dahlem aus eigenen Mitteln erbaut hatte. Die Erwerbung des Bauplatzes, wofür eine kleine Miete gezahlt werden mußte, war nicht mühelos gewesen, und die Form, wie sie zum Abschluß kam, ist so charakteristisch, daß sie verdient,

erzählt zu werden. Nach vorbereitenden mündlichen Verhandlungen hatte van 't Hoff ein schriftliches Gesuch an die maßgebende Behörde um mietweise Überlassung des Platzes gerichtet, aber mehrere Monate vergeblich auf Antwort gewartet. Da wiederholte er die Eingabe, schickte sie aber diesmal als eingeschriebenen Brief mit Eilbestellung nach dem nahen Bestimmungsort. Diese ungewöhnliche dringliche Form verfehlte ihre Wirkung nicht, und nach einigen Tagen war sein Wunsch erfüllt.

Leider sollte ihm keine ungestörte Benutzung der neuen Arbeitsstätte mehr beschieden sein. Das vor $4^1/_2$ Jahren erworbene Lungenleiden zwang ihn wiederholt zu längerer Unterbrechung der Versuche, und bald nach dem Jubiläum unserer Universität, wo er nur noch am Festmahl im Königlichen Schlosse teilnahm, trat die zum Ende führende Verschlimmerung der Krank heit ein.

In der letzten Festsitzung am Friedrichstage hat unsere Akademie ihm nur wenige Wochen vor seinem Tode die letzte öffentliche Ehrung durch die Verleihung der Helmholtzmedaille erwiesen, die er nach dem Zeugnis der treuen Gattin auf dem Krankenlager, aber mit dankbarer Freude empfing.

Wenn ich schließlich van 't Hoffs Leistungen als Ganzes kennzeichnen soll, so trage ich kein Bedenken, ihn den größten Theoretiker der Chemie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zu nennen. Durch die Stereochemie hat er seinen Namen neben den von Pasteur und Kekulé gesetzt. Mit den Studien zur chemischen Dynamik war er an die Seite der großen Thermodynamiker, insbesondere von Helmholtz und Gibbs getreten, und mit der Lehre vom osmotischen Druck hat er dem Gedanken Avogadros die allgemeine Bedeutung verschafft.

Die Originalität, die seinem Denken eigen war, trat auch in seinen Gewohnheiten, Neigungen und Anschauungen zutage und gab dem Verkehr mit ihm einen besonderen Reiz. Bescheidenheit in bezug auf die eigene Leistung, freudige Anerkennung fremden Verdienstes, Abneigung gegen Polemik und Phrase, drolliger Humor und Einfachheit der Lebensführung bildeten die Grundzüge seines Wesens.

So wird er fortleben nicht allein in der Geschichte der Wissenschaft als der schöpferische Denker, den wir stolz waren, solange den unsrigen nennen zu dürfen, sondern auch in der Erinnerung der Freunde als der liebenswerte Mensch, dessen Verlust wir lebhaft beklagen.

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers

Einleitung.

Nachdem durch eine umfassende Reihe von physikalisch-chemischen Untersuchungen ein Einblick gewonnen ist in die Gleichgewichtsverhältnisse, welche eintreten, wenn Salze mit Wasser oder miteinander zusammentreffen bzw. aus einer Lösung sich ausscheiden und zur Bildung von Hydraten, von Doppelsalzen und von Produkten des doppelten Umtausches führen, liegt in der Bildung der komplexen natürlichen Salzlager ein geologisches Problem vor, zu dessen Lösung von physikalisch-chemischer Seite etwas beigetragen werden kann.

Auf diese Möglichkeit ist denn auch schon von verschiedener Seite hingewiesen. Dr. Meyerhoffer[1] drückte sich in einer der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung in dieser Beziehung wie folgt aus: „Die Bildung der Salzlager in Staßfurt, Wieliczka und an anderen Orten, sofern sie auf maritimen Ursprung zurückzuführen sind, können nicht eher eine detaillierte Erklärung erhalten, ehe die Löslichkeit und Gleichgewichtsverhältnisse der im Meere vorhandenen Salze einer systematischen Untersuchung unterworfen werden." Auch wurde 1889 seitens Prof. van Bemmelen in einer Leidener Rektoratsrede auf die Möglichkeit solcher Untersuchungen hingewiesen. Überdies hatte Prof. van 't Hoff schon seit Anfang seiner Untersuchungen über Doppelsalzbildung[2] einiges beigetragen, um diesem Gegenstande experimentell näher zu treten, indem er, zum Teil in Gemeinschaft mit anderen, die Bildungsverhältnisse mehrerer Staßfurter Mineralvorkommnisse klarlegte; so die Bildungsbedingungen von Astrakanit[3] (Blödit), aus dessen Bestandteilen Natrium- und Magnesiumsulfat, von Schönit und von Kaliastrakanit[4] (Leonit), aus deren Bestandteilen Kalium- und Magnesiumsulfat, schließlich von Karnallit[5] unter Umständen, die den Staßfurter Bildungsverhältnissen schon bedeutend näher gerückt sind.

Bei weiterer Durchführung handelt es sich darum, für die eigentlichen

[1] Sitzungsber. der Wiener Akademie 1895. Math. Classe CIV, Abt. II*b*.

[2] J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über Spaltung und Bildung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

[3] Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, 1887, 1. Zeitschrift für physik. Chemie **1**, 170; s. auch Bakhuis Roozeboom, a. a. O. **2**, 518.

[4] van der Heide, Zeitschrift für physik. Chemie **12**, 416; s. auch Tenne, Zeitschr. der Deutschen Geologischen Gesellschaft 1896, 632.

[5] Löwenherz, Zeitschrift für physik. Chemie **13**, 458.

Bildungsverhältnisse der betreffenden Salzlager in vollem Umfang eine breite Grundlage zu gewinnen, wobei, ohne das Ziel aus dem Auge zu verlieren, die einzelnen Untersuchungen möglichst zur allseitigen Abrundung zu bringen wären, und so schwebt uns vorläufig folgender Arbeitsplan vor.

Zunächst sollen die Gleichgewichtsverhältnisse der neben Kochsalz im Meerwasser vorkommenden Hauptbestandteile, die Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium, ins Auge gefaßt werden und die Frage Beantwortung finden, was vorgeht, wenn Lösungen von Komplexen derartiger Salze in möglichst verschiedenen Verhältnissen bei wechselnden Temperaturen zum Eintrocknen kommen; die Hauptvorkommnisse Staßfurts, Kieserit ($SO_4Mg \cdot H_2O$), Karnallit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), Kainit ($SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O$) usw. treten uns dann schon entgegen.

In zweiter Linie handelt es sich dann um den Einfluß, den das Mitvorhandensein von Steinsalz ($ClNa$) auf obige Verhältnisse hat; es stellen sich dabei die Existenzbedingungen von Astrakanit ($SO_4Na_2 \cdot SO_4Mg \cdot 4H_2O$), vom P e n n y schen Salz $(SO_4)_2K_3Na$ usw. heraus.

Als dritte Aufgabe stellt sich die Mitberücksichtigung des Kalziums, und die Hauptrolle fällt jetzt dem Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) und Anhydrit ($CaSO_4$), dem Tachhydrit $(MgCl_2)_2CaCl_2 \cdot 12H_2O$, dem Polyhalit $(SO_4)_4K_2MgCa_2 \cdot 2H_2O$ usw. zu.

Schließlich womöglich die in ganz geringen Mengen vorhandenen Körper, die als Borazit, Eisen-, Bromverbindungen usw. auftreten.

Um jedoch das eigentliche Thema in obiger Weise mit Erfolg in Angriff nehmen zu können, sind einige Lücken auszufüllen, die herrühren von der unvollständigen Kenntnis der einfachen Salze, deren Hydrate und Doppelsalze, welche uns schon bei der ersten Hauptaufgabe bezüglich Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium entgegentreten, und so wird ein erstes und zweites einleitendes Kapitel bzw. den Existenzbedingungen und Lösungsverhältnissen der einfachen Salze und deren Hydrate, speziell des Chlormagnesiums, und den Gleichgewichts- und Lösungsverhältnissen der Doppelsalze, speziell des Karnallits, gewidmet sein.

I. Die Existenzbedingungen und Lösungsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten oberhalb 0°.

A. Die stabilen Hydrate des Chlormagnesiums.

Da es von verschiedenen Verbindungen Formen gibt, die nur eine vorübergehende Existenz zeigen, um sich bei Berührung mit anderen Modifikationen darin zu verwandeln, und da diese Erscheinung auch bei einigen Chlormagnesiumhydraten aufgefunden wurde, beschränken wir uns in erster Linie auf die stabilen Formen, da nur diese für den Hauptzweck in Betracht kommen; findet ja die Bildung der natürlichen Salzlager unter Umständen statt, wo Auftreten von nicht stabilen Formen wohl gänzlich ausgeschlossen ist.

Wechselt man die Versuchsbedingungen möglichst ab und arbeitet man bei Temperaturen, die von der sogenannten kryohydratischen Temperatur, wobei die gesättigte Chlormagnesiumlösung ausfriert (—33°) bis zu 200° ansteigen, bei welch letzterer der Zerfall des dann noch existierenden Hydrats unter Salzsäureabspaltung das Untersuchungsfeld in der geplanten Richtung abschließt, so begegnet man oberhalb 0° nacheinander den folgenden Hydraten:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O, \quad MgCl_2 \cdot 4H_2O \text{ und } MgCl_2 \cdot 2H_2O.$$

Das Hydrat $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ist die bekannte Chlormagnesiumform, wovon schon hier bemerkt werden mag, daß es sich auch in den Salzlagern vorfindet und den Namen Bischoffit erhalten hat.

Das Hydrat $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ bildet sich aus dem Hexahydrat durch Erhitzen; sehr scharf zeigt dasselbe dann einen Schmelzpunkt, der sich mit Beckmanns Apparat zu 116°,67 ermitteln ließ, und scheidet unter diesen Umständen ein niederes Hydrat aus. Dasselbe läßt sich, nach teilweiser Entwässerung der betreffenden Schmelze, bei 130° durch einen Luftstrom, bis etwa eine Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 5H_2O$ erreicht ist, darstellen. Langsames Abkühlen bis oberhalb 117° und Abfließenlassen der Mutterlauge bei allmählich bis 150° ansteigender Temperatur gibt dann eine gut ausgebildete Kristallisation, die der erwähnten Zusammensetzung entspricht (gefunden $MgCl_2 \cdot 4.2H_2O$ wegen anhaftender, zu Hexahydrat erstarrter Mutterlauge). Das betreffende Hydrat ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung ge-

wesen. Müller-Erzbach[1] und Lescoeur[2] schlossen auf dessen Existenz durch Tensionsmessungen; Sabatier[3] stellte es durch Verwitternlassen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ oder durch Umkristallisieren desselben aus Salzsäure dar. Sehr leicht wird es durch Trocknen von Hexahydrat bei 100° bis zu annähernder Gewichtskonstanz erhalten; die ersten beiden Wassermoleküle treten unter diesen Umständen leicht ohne jede Chlorwasserstoffbildung aus, und die Analyse stimmt, sowie der Wasseraustritt sich bedeutend verlangsamt, scharf auf $4H_2O$.

Das Hydrat $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ schließlich bildet sich, falls die obige Verbindung auf 181° bis 182° erhitzt wird. Wiederum tritt eine Schmelzung ein unter Ausscheidung einer wasserärmeren Verbindung, jetzt jedoch schon unter bedeutender Salzsäureabgabe. Die Reindarstellung des betreffenden Körpers gelang Ditte[4] durch Einleiten von Salzsäure in konzentrierte Chlormagnesiumlösung. Wir haben das betreffende Salz aus $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ erhalten, indem bei 140° ein trockener Salzsäurestrom übergeführt wurde; auch dann hält die Wasserabgabe bei $MgCl \cdot 2H_2O$ ein.

B. Die Gleichgewichtsverhältnisse der Chlormagnesiumhydrate oberhalb 0°.

Aus dem obigen geht schon hervor, daß die Wechselwirkung von Chlormagnesium mit Wasser oberhalb 0° durch zwei Umwandlungserscheinungen gekennzeichnet ist, die bei ganz scharf bestimmten Temperaturen vor sich gehen:

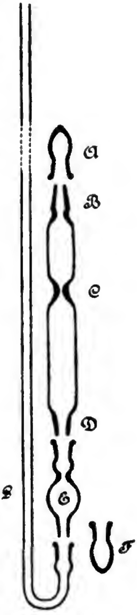
1. Die Umwandlung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ und gesättigte Lösung (116°67)
2. Die Umwandlung von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ in $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ und gesättigte Lösung (181 — 182°)

Ein genauer Einblick in die quantitativen Verhältnisse, welche bei diesen Umwandlungen bestehen, fordert nun noch Kenntnis von der Zusammensetzung der in jedem Fall entstehenden gesättigten Lösung. Die Zusammensetzung der bei 116°67 entstehenden Schmelze ließ sich ermitteln, indem die Schmelzung, um Eintrocknen vorzubeugen, unter Paraffin oder Olivenöl vorgenommen wurde und dann nach Innehalten der Temperatur unter Rühren nach etwa einer Stunde und Absitzenlassen eine Pipettierung vorgenommen wurde. Die betreffende Pipette entsprach im wesentlichen der Landoltschen

[1] Wied. Ann. **27**, 626.
[2] Ann. de Chim. et de Phys. (7) **2**, 82.
[3] Bull. Soc. chim. (3) **11**, 546; Berl. Ber. **28**, Ref. 48.
[4] Ann. de Chim. et de Phys. (5) **22**, 560.

Vorrichtung, nur war, wie in Fig. 1 angegeben, in *C* eine Verengung angebracht, damit beim Einsaugen durch *B* das Erstarren der Masse eben bei dieser Verengung die gewünschte Menge der Probe ergibt; weiter ist in *E* ein kleiner Asbestpfropfen als Filtriervorrichtung und endlich schließt *G* beim Eintauchen *E* unten ab, damit kein Paraffin oder Öl mit in die Pipette gelangt. Nach Vorwärmen wird also das Ganze in die Schmelze eingetaucht, dann *E* von *G* befreit, wozu nur *E* in irgendeiner Weise mit *D* zu verbinden und dann *G* nach abwärts zu bewegen ist. Bei *B* wird gesaugt, was nach Vorversuchen die in *D* eintretende Schmelze ohne Wasserverlust eindringen läßt. Nachdem dann die Verbindung zwischen *E* und *G* wieder hergestellt ist, wird das Ganze ausgenommen, die Käppchen *A* und *F* bei *B* und *D* angebracht, das Ganze gewogen usw. Die Zusammensetzung ergab sich zu $MgCl_26 \cdot 18H_2O$, und die Umwandlungsverhältnisse drücken sich demnach folgenderweise aus:

Fig. 1.



$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows 0.083MgCl_2 \cdot 4H_2O + 0.917\,(MgCl_2 \cdot 6.18H_2O).$$

Bei 181° bis 182° wurde in ganz entsprechenderWeise die Zusammensetzung der Schmelze $MgCl_2 \cdot 4.2H_2O$ gefunden, was folgendem Ausdruck entspricht:

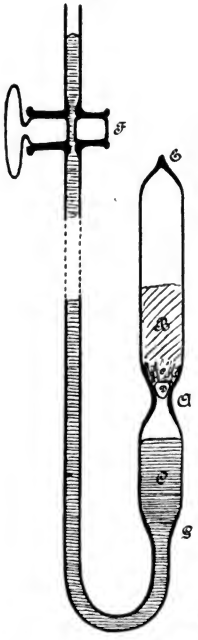
$$MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightleftarrows 0.1MgCl_2 \cdot 2H_2O + 0.9(MgCl_2 \cdot 4.2H_2O).$$

C. Die ergänzenden Löslichkeitsbestimmungen.

Werden die obigen Ergebnisse in der gewöhnlichen Weise graphisch eingetragen, indem die Temperatur auf einer Abszisse, die entsprechende Zusammensetzung der eben angedeuteten Lösungen auf einer Ordinate abgemessen wird, so sind die erhaltenen Punkte bekanntlich Endpunkte von Löslichkeitskurven, deren genauerer Verlauf nun noch durch einige ergänzende Löslichkeitsbestimmungen festzulegen ist.

Folgende Daten lagen in dieser Beziehung schon vor, wobei die Zusammensetzung durch die Anzahl der Magnesiumchloridmoleküle ($MgCl_2 = 95.4$) angegeben ist, welche neben 100 Wassermolekülen ($H_2O = 18$) vorhanden waren:

Fig. 2.



0°	100 H_2O	9,85 · $MgCl_2$	[1]
15	„ „	10.16	„ [2]
25	„ „	10.93	„ [3]
40	„ „	11.43	„ [3]
60	„ „	12.09	„ [3]
80	„ „	12.42	„ [3]

Sämtliche Zahlen beziehen sich auf die Löslichkeit von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und schließen also mit der auf 116°,67 bezüglichen Angabe ab, wofür gefunden wurde:

116°,67 100 H_2O 16.2 $MgCl_2$ (= $MgCl_2$ 6.18 H_2O)

Weiter liegen, zur Bestätigung der obigen Zahlen aus Löwenherz' Arbeit[4]:

25° 100 H_2O 10.8 $MgCl_2$

und aus eigenen Bestimmungen vor:

67°,5	100 H_2O	11.58 $MgCl_2$
68.5	„ „	11.92 „
68.7	„ „	11.71 „
79.5	„ „	12.28 „
79.95	„ „	12.39 „

Die Kurve für $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, welche bei 116°,67 ansetzt, ist durch eine Bestimmung unter Paraffin mit der in Fig. 1 abgebildeten Pipette festgelegt:

152°,6 100 H_2O 18.24 $MgCl_2$

sie schließt bei 181 bis 182° ab mit dem oben angegebenen Wert:

181—182° 100 H_2O 23.8 $MgCl_2$ (= $MgCl_2$ 4.2 H_2O).

Schließlich sind oberhalb dieser Temperatur, wobei auch die Pipettierungen unter Paraffin unsicher wurden, Kontrollbestimmungen mit einem in Fig. 2 abgebildeten Apparat durchgeführt. In *B* ruht auf einem durch das Glasstück *D* getragenen Asbestpfropfen *C* eine Mischung der beiden Salze $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, alles durch den anfangs geöffneten oberen Teil *E* hineingebracht. Nach teilweiser Anfüllung mit Quecksilber *C* wird nun der obere Hahn *F* geschlossen und der Apparat

[1] Engel, Bull. Soc. chim. (2) **47**, 318.

[2] Comey, Chemical Solubilities 1896.

[3] Claessen (Landolt und Börnstein 1894, 242).

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 479.

während einer Stunde etwas oberhalb des Schmelzpunkts von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ bei konstanter Temperatur erhitzt. Dann wird die Flüssigkeit von der ungeschmolzenen Salzmasse getrennt, indem *F* geöffnet wird, worauf der in *B* entwickelte Druck (von Luft und Wasserdampf) den flüssigen Teil in *C* hineinpreßt, welcher nach Abkühlung als feste Masse nach Abschneiden bei *A* und *C* leicht von Quecksilber befreit zur Analyse benutzt werden kann. Das so erhaltene Resultat:

186° $100 H_2O$ $24.1 MgCl_2$

stimmte mit den durch Pipettierung erhaltenen Ergebnissen

186° $100 H_2O$ $24.4 MgCl_2$

befriedigend überein.

II. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten unterhalb 0°.

A. Die stabilen Hydrate des Chlormagnesiums.

Zu den früher[1] erwähnten Hydraten:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O, \quad MgCl_2 \cdot 4H_2O \text{ und } MgCl_2 \cdot 2H_2O,$$

die oberhalb 0° bestehen, treten noch die beiden durch Wasseraufnahme unter 0° entstehenden Hydrate

$$MgCl_2 \cdot 8H_2O \text{ und } MgCl_2 \cdot 12H_2O$$

hinzu.

Das Hydrat $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ bildet sich, in Form von weißen Kristalldrüsen, aus der mit dem festen Salz in Berührung befindlichen gesättigten Lösung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ durch Abkühlung auf etwa —15° bis —20° und gleichzeitiges starkes Rühren. Hierbei bemerkt man eine durch die bedeutende Salzausscheidung veranlaßte erhebliche Temperatursteigerung. Auf die Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ wurde geschlossen, weil, wie aus dem Erstarren eines angefeuchteten Hexahydrats bei Zusatz des erwähnten Salzes hervorgeht, mehr als 6 Mol. Wasser enthalten sind. Von ähnlichen Hydraten ist nun beim Jodmagnesium das $MgJ_2 \cdot 8H_2O$ angegeben[2], daneben aber auch das Dekahydrat $MgJ_2 \cdot 10H_2O$, während beim Brommagnesium nur $MgBr_2 \cdot 10H_2O$ bekannt ist. Daß aber unser Hydrat weniger als 10 Mol. H_2O enthält, schließen wir aus dem nur teilweisen Erstarren einer mit dem Hydrat in Berührung gebrachten Lösung von der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 10H_2O$. Es sei übrigens erwähnt, daß auch Lescoeur[3] einmal ein Hydrat $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ erhielt.

Das Hydrat $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ ist wasserhell. Es entsteht aus Lösungen, welche mehr als 12 und weniger als 20 Mol. H_2O auf 1 Mol. $MgCl_2$ enthalten, durch starke Abkühlung auf —30° bis —35° und gleichzeitiges Reiben der Gefäßwände mit einem spitzen Glasstabe. Am besten erhält man es durch Abkühlung einer möglichst 12 Mol. H_2O auf 1 Mol. $MgCl_2$ enthaltenden Lösung auf —18° bis —20° und hierauf folgender starker lokaler Unterkühlung, etwa durch Eintragen eines Stückchens fester Kohlensäure. Auf die Zusammen-

[1] Seite 5 ff.

[2] Panfilow, Berl. Ber. 27, Ref. 617 (Journ. der russ. physik.-chem. Gesellsch. [5] **26**, 234; 1894).

[3] Ann. de chim. et de phys. [7] **2**, 78.

setzung $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ wurde geschlossen, weil einerseits eine Lösung $MgCl_2 \cdot 11.34H_2O$ beim Abkühlen nach Berührung mit diesem Hydrate völlig erstarrte, wobei an einzelnen Stellen das Auftreten weißer Klumpen die Bildung von $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ anzeigte, während eine kryohydratische Erscheinung bei weiterer Abkühlung nicht eintrat. Andererseits zeigte sich bei einer Lösung $MgCl_2 \cdot 12.64H_2O$ beim Abkühlen und Berühren mit dem fraglichen Hydrate zunächst ein teilweises Festwerden, worauf bei —33°6 ein vollständiges Erstarren unter Auftreten der bekannten kryohydratischen Erscheinungen erfolgte: die Masse wurde durch die Eisausscheidung porzellanweiß, während die damit verbundene Ausdehnung nicht selten ein Sprengen der Gefäße bewirkte.

B. Die Gleichgewichtsverhältnisse der Chlormagnesiumhydrate unterhalb 0°; ergänzende Löslichkeitsbestimmungen.

Die Sachlage ist unterhalb 0° etwas verwickelt, weil das Hydrat $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ bei —16°3 ohne Bildung eines wasserärmeren Salzes zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, also dieselbe Erscheinung wie beim Hydrat $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ zeigt[1]. Die Verwicklung besteht in derartigen Fällen bekanntlich darin, daß bei diesem Schmelzpunkt zwei verschiedene Löslichkeitskurven für dasselbe Salz zusammentreffen: einmal wird jener Schmelzpunkt durch Zusatz von Wasser erniedrigt, und dies führt zur gewöhnlichen Löslichkeitskurve, die beim kryohydratischen Punkt abschließt. Diese Kurve ist durch folgende Bestimmungen festgelegt ($MgCl_2 = 95.4$; $H_2O = 18$):

Löslichkeit von $MgCl_2 . 12H_2O$ wasserreicherer Ast).

—33°6 (kryohydr. Punkt)	$100H_2O$	$4.94.MgCl_2$	
—22.4	„ „	6.4	„
—18.9	„ „	7.14	„
—18.7	„ „	7.17	„
—16.3 (Schmelzpunkt)	„ „	8.33	„ ($=MgCl_2 . 12H_2O$)

Dann aber wird obiger Schmelzpunkt auch durch Zusatz von Magnesiumchlorid (oder wasserärmerer Gemenge als $MgCl_2 \cdot 12H_2O$) herabgedrückt, und so entsteht ein zweiter, salzreicherer Teil der Löslichkeitskurve von demselben Hydrat. Dieselbe wurde durch Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung im Beckmann-Apparat festgelegt in der Weise, daß zu einer gewogenen Menge $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ sukzessiv bestimmte Quantitäten einer Lösung $MgCl_2 \cdot 10.55H_2O$ zugesetzt wurden, aus einer Tropfflasche unter jedesmaliger Kontrolwägung. Nach jedem Zusatz wurde der Schmelzpunkt ermittelt:

[1] Bakhuis Roozeboom, Zeitschrift für physik. Chemie **10**, 477.

Löslichkeit von $MgCl_2 . 12H_2O$ (wasserärmerer Ast).

—16°.3 (Schmelzpunkt)	$100H_2O$	8.33	$MgCl_2$ (=$MgCl_2 . 12H_2O$)
—16.35	„ „	8.42	„
—16.42	„ „	8.53	„
—16.5	„ „	8.64	„

Dieser zweite Teil der Löslichkeitskurve wird bei —16°.7 durch das Auftreten des Oktohydrats unterbrochen. Die betreffende Temperatur läßt sich genau ermitteln, indem zu einer an $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ gesättigten aber weniger als $12H_2O$ auf $1MgCl_2$ enthaltenden Lösung (auf dem wasserärmeren Ast also) unterhalb —16°.7 ein Kristall von $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ zugesetzt wird. Die Temperatur steigt dann auf —16°.7 an, und die Lösung erstarrt in der Kältemischung zu einem völlig festen Gemisch von $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 8H_2O$.

Die bei —16°.7 einsetzende Löslichkeitskurve des Oktohydrats ist dann durch folgende Bestimmungen festgelegt worden:

Löslichkeit von $MgCl_2 . 8H_2O$

—14°.5	$100H_2O$	9.18	$MgCl_2$
— 3.4	„ „	10	„

Bei der zuletzt angegebenen Temperatur von —3°.4 wandelt sich das Oktohydrat in Hexahydrat um, und dadurch schließt sich diese Untersuchung bei den früher erhaltenen Resultaten oberhalb 0° an.

Stellen wir schließlich die jetzt aufgefundenen Umwandlungsverhältnisse in der bekannten Weise vor, so ergibt sich:

1. Bei der kryohydratischen Temperatur (—33°.6), wobei Eis und Dodekahydrat sich in gesättigter Lösung ($100H_2O$ $4.94MgCl_2$ = $MgCl_2$ $20.3H_2O$) umwandeln können oder umgekehrt:

$$MgCl_2 \cdot 12H_2O + 8.3H_2O\ (\text{Eis}) \rightleftarrows (MgCl_2\ 20.3H_2O).$$

2. Bei —16°.7, wobei Dodeka- und Oktohydrat sich in gesättigter Lösung ($100H_2O$ $8.95MgCl_2$ = $MgCl_2$ $11.17H_2O$) umwandeln können oder umgekehrt:

$$MgCl_2 \cdot 12H_2O + 0.26MgCl_2 \cdot 8H_2O \rightleftarrows 1.26\ (MgCl_2\ 11.17H_2O).$$

3. Bei —3°.4, wobei Oktohydrat sich in Hexahydrat verwandelt, unter Bildung einer gesättigten Lösung ($100H_2O$ $10MgCl_2$ = $MgCl_2$ $10H_2O$) oder umgekehrt:

$$MgCl_2 \cdot 8H_2O \rightleftarrows 0.5MgCl_2 \cdot 6H_2O + 0.5(MgCl_2\ 10H_2O).$$

C. Die ergänzenden Gefrierpunktsbestimmungen.

Um das Bild der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Magnesiumchlorid und Wasser zur völligen Abrundung zu bringen, sei zunächst bemerkt, daß bei der kryohydratischen Temperatur (—33°.6), bei der die Löslichkeitskurve des $MgCl_2$ $12H_2O$ aufhört, auch noch eine zweite Kurve endet, und zwar die sich

auf Lösung von Magnesiumchlorid mit Eis als Bodenkörper beziehende Kurve. Es ist dies die gewöhnliche Gefrierpunktskurve sämtlicher Magnesiumchloridlösungen, welche also bei 0°, beim Gefrierpunkt des reinen Wassers, anfängt. Zu ihrer Bestimmung dienten folgende Daten:

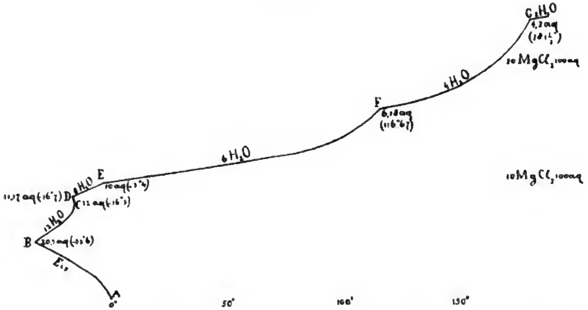
Gefrierpunktskurve des Magnesiumchlorids (Löslichkeitskurve von Eis in Magnesiumchlorid).

0°	100 H_2O	0		$MgCl_2$
— 7.65	„	„	2.03	„
—13.65	„	„	2.85	„
—33.6	„	„	4.94	„

D. Graphische Darstellung der erhaltenen Resultate.

In dem hier abgebildeten Diagramm (Fig. 3) sind sämtliche bekannten Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Chlormagnesium und Wasser eingetragen. Bei *A* (0°), dem Schmelzpunkt des Wassers, beginnt die Eiskurve *AB*, die in *B* (—33°,6), dem kryohydratischen Punkte des $MgCl_2 \cdot 12H_2O$, abschließt. Die

Fig. 3.



Kurve *BD* mit dem Wendepunkte bei *C* stellt die Löslichkeitskurve des $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ dar, und zwar ist *BC* der wasserreichere, *CD* der wasserärmere Teil. Bei *C* (—16°,3) liegt der Schmelzpunkt des Hydrats $MgCl_2 \cdot 12H_2O$. Bei *D* (—16°,7) schließt die Löslichkeitskurve *DE* des $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ an, die in *E* (—3°,4) aufhört, wo die Löslichkeitskurve *EF* des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ beginnt, die ihrerseits wieder in *F* (116°,67) der Kurve des Tetrahydrats Platz macht. Letztere existiert bis *G* (181—182°), wo die nicht näher untersuchte Kurve des Dihydrats anfängt.

III. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Karnallit.

Indem in den beiden früheren Mitteilungen[1] die Existenzbedingungen des als Bischoffit in Salzlagern vorkommenden Magnesiumchloridhexahydrats behandelt wurden, liegt der Weg zur erschöpfenden Behandlung des von Magnesium- und Kaliumchlorid gebildeten Doppelsalzes, des Karnallits ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O = MgCl_3K \cdot 6H_2O$), frei. Für Kaliumchlorid waren doch schon die Vorkenntnisse, die beim Magnesiumsalz noch zu sammeln waren, gewonnen, wie aus nachstehender Zusammenstellung erhellt.

I. Gegenseitiges Verhalten von Chlorkalium und Wasser.

Sehr einfach gestalten sich die auf Kaliumchlorid, das ebenfalls als Sylvin im Staßfurter Lager auftritt, bezüglichen Ergebnisse.

Während Magnesiumchlorid in nicht weniger als fünf verschiedenen Hauptformen auftritt (als Bi-, als Tetra-, als Hexa-, als Okto- und als Dodekahydrat, wobei sich noch die anderweitig zu erörternde labile Modifikation des Oktohydrats anschließt), scheint Kaliumchlorid der Hydratbildung oder sonstiger Umwandlung unfähig. Wir haben dabei also nur die kryohydratische Erscheinung, die Umwandlung also von Eis und Salz in gesättigte Lösung zu berücksichtigen. Dieselbe tritt bei $-11^\circ\!.1$ ein, und die Lösung entspricht dabei[2] der Zusammensetzung $100H_2O\ 5.94KCl$ ($H_2O = 18$; $KCl = 74.6$); das Gleichgewicht bei der betreffenden Temperatur stellt sich also durch folgendes Symbol[3] vor:

$$5.94KCl + 100H_2O\ (Eis) \rightleftarrows (100H_2O\ 5.94KCl).$$

In der graphischen Darstellung (*S* Fig. auf Tafel 2) bildet dieser kryohydratische Punkt bekanntlich den Anfang einerseits der Löslichkeitskurve von Chlorkalium *SR*, andererseits denjenigen der Gefrierpunktskurve von Chlorkaliumlösungen *SA*.

---

[1] Seite 5 und 10.

[2] Guthrie, Wied. Ann 1; de Coppet, Ann. de Chim. et de Phys. (4) **25**, 505. Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 239.

[3] Eine Lösung wollen wir wie früher durch eine zwischen Klammern geschriebene Formel ausdrücken.

Zunächst wollen wir diese Löslichkeitskurve von Chlorkalium verfolgen, und zwar wie beim Magnesiumchlorid bis 186°, und entlehnen bis 100° die betreffenden Daten Landolt und Börnstein[1], während für Temperaturen oberhalb 100° die Angaben von Etard[2] vorliegen:

0°	$100H_2O$ 6.87 KCl	100°	$100H_2O$ 13.66 KCl
10	„ „ 7.72 „	110	„ „ 14.26 „
20	„ „ 8.37 „	120	„ „ 14.88 „
30	„ „ 9.02 „	130	„ „ 15.52 „
40	„ „ 9.68 „	140	„ „ 16.19 „
50	„ „ 10.33 „	150	„ „ 16.87 „
60	„ „ 10.98 „	160	„ „ 17.59 „
70	„ „ 11.65 „	170	„ „ 18.32 „
80	„ „ 12.3 „	180	„ „ 19.09 „
90	„ „ 12.98 „	186	„ „ 19.56 „

Dieses Bild des Verhaltens von Chlorkalium gegenüber Wasser vervollständigt sich dann durch Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Kaliumchlorid[3]:

—1°409	$100H_2O$ 0.74 KCl	— 8°91	$100H_2O$ 4.79 KCl
—3.437	„ „ 1.88 „	—10.04	„ „ 5.6 „
—4.835	„ „ 2.59 „	- 10.75	„ „ 5.92 „

11°.1 (kryohydratische Temperatur) $100H_2O$ 5.94 KCl.

II. Bildungs- und Umwandlungsverhältnisse des Karnallits.

A. Haupterscheinungen.

Das durch Rose[4] nach von Carnall benannte Hauptmineral der oberen Abteilung im Staßfurter Lager, der sogenannten Abraumsalze, ist gleichzeitig eine zur Anwendung der neueren Ergebnisse in bezug auf Spaltung und Bildung von Doppelsalzen vorzüglich geeignete Substanz.

Das betreffende Salz wird bekanntlich durch Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise zerlegt, indem unter Abscheidung von Chlorkalium eine Anhäufung des Magnesiumchlorids in der Lösung vor sich geht, bis dieselbe bei 25° z. B. einer Zusammensetzung $100H_2O$ $9.9MgCl_2$

[1] 2. Aufl. 240 (Mulder, Scheik. Verh. 1864, 39).

[2] Ann. de Chim. et de Phys. (7) **2**, 503—574.

[3] Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 114; Roloff, l. c. **18**, 578; aus diesen Daten ist obige Tabelle erhalten, unter Annahme, daß Roloff für ClK 74.4 als Molekulargewicht wählt.

[4] Pogg. Ann. **98**, 161.

0.2KCl oder $MgCl_2$ 10.1H_2O 0.02KCl entspricht[1]; erst in Berührung mit dieser Lösung bleibt das Doppelsalz bestehen. Diese teilweise Zersetzung wird also durch folgende Gleichung vorgestellt:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O + 4.1H_2O = 0.98KCl + (MgCl_2\ 10.1H_2O\ 0.02KCl).$$

Nun haben aber die neuen Untersuchungen in bezug auf Spaltung von Doppelsalzen ergeben, daß ein derartiger teilweiser Zerfall Vorbote einer gänzlichen Zerlegung in die zwei Komponenten ist, welcher dann bei höherer oder niederer Temperatur vor sich geht, mit anderen Worten: das sich teilweise zersetzende Doppelsalz befindet sich nach Meyerhoffer in seinem sogenannten Umwandlungsintervall, das mit gänzlicher Zerlegung abschließt. Totaler Zerfall des Karnallits wäre demnach bei geeigneter Temperatur zu erwarten; derselbe wurde auch gefunden.

Die Vorkenntnisse in bezug auf Doppelsalze erlauben aber noch etwas weiter zu gehen und über die Temperatur dieses Zerfallens Näheres auszusagen. Bis dahin hängt ja eine derartige Spaltung ausnahmslos mit Wasserverlust oder Wasseraufnahme zusammen, und zwar derart, daß Zerfall durch Temperatursteigung zu erwarten ist, falls die Komponenten zusammen weniger Wasser enthalten als das Doppelsalz, und also Wasserausscheidung die Spaltung begleiten muß, wie z. B. bei Kupferkalziumazetat $CaCu(C_2H_3O_2)_4 \cdot 6H_2O$, das oberhalb 77° in die Komponenten $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ und $Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ zerfällt, entsprechend der Gleichung:

$$CaCu(C_2H_3O_2)_4 \cdot 6H_2O = Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O + Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O + 4H_2O.$$

Andererseits läßt sich Zerfall unter Wasseraufnahme bei Temperaturerniedrigung erwarten, falls die Komponenten zusammen mehr Wasser enthalten als das Doppelsalz, wie beim Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, das sich unterhalb —3° bei Berührung mit Wasser in Kalium- und Magnesiumsulfat verwandelt:

$$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_2O = K_2SO_4 + MgSO_4 \cdot 7H_2O.$$

Beim Karnallit ist nun die Sachlage eine eigentümliche, indem die Komponenten $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und KCl zusammen gerade ebensoviel Wasser enthalten wie das Doppelsalz $MgCl_3K \cdot 6H_2O$ allein. Andeutung von beginnendem Zerfall liegt also in der teilweisen Zersetzung durch Wasser vor, aber die zweite Hauptbedingung für Eintreten der totalen Spaltung ist nicht erfüllt.

[1] Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 481. Bei Wiederholung dieser Bestimmung fanden wir 100H_2O 9.8$MgCl_2$ 0.06KCl, also denselben Magnesiumchloridgehalt, aber noch etwas weniger Chlorkalium Letzteres rührt vielleicht daher, dass Löwenherz Kalium als Sulfat, nach Ausscheidung von Magnesium als Oxalat bei Gegenwart von Essigsäure, bestimmt, wir dagegen das Kalium als Platinsalz ausschieden. Allenfalls handelt es sich hier um einige Zehntelprozent.

Nun haben aber unsere Untersuchungen des Magnesiumchlorids gezeigt, daß bei niederer und bei höherer Temperatur andere Hydrate existieren, und zwar tritt unterhalb —3°,4 das $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ auf und oberhalb 116°,67 das $MgCl_2 \cdot 4H_2O$. Jenseits dieser Temperaturgrenzen läßt sich also die völlige Spaltung des Karnallits erwarten, unterhalb —3°,4 unter Wasseraufnahme, oberhalb 116°,67 unter Wasserabspaltung. Beide Erscheinungen wurden tatsächlich aufgefunden, und das Existenzgebiet dieses Doppelsalzes zeigte sich durch die Temperaturen —12° und 167½° abgeschlossen, indem bei —12° und bei 167½° die Spaltung bzw. unter Wasseraufnahme und Wasserabgabe eintritt. Karnallit schließt sich also in dieser Beziehung dem Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und Ammoniumnatriumrazemat[1] an. Die diesbezüglichen Tatsachen seien jetzt genauer verfolgt.

1. Zerfall des Karnallits unter Wasseraufnahme bei —12° in Magnesiumchloridoktohydrat und Chlorkalium.

Diese Umwandlung des Karnallits läßt sich wegen der etwas niederen Temperatur, bei der dieselbe stattfindet, nicht so ganz leicht beobachten. Ihre Notwendigkeit ging aus dem nachher zu entwickelnden Lauf der Löslichkeitskurven hervor (S. 26) und direkt wurde die Bildung des Doppelsalzes aus dessen Komponenten an dem Thermometer beobachtet durch das die Umwandlung begleitende Wärmephänomen. Als geeignete Mischung zur Beobachtung der betreffenden Erscheinung zeigte sich:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O + 2MgCl_2 \cdot 6H_2O + 6H_2O.$$

Das fein verriebene Salzpaar wurde mit dem Wasser gut gemischt und bis unterhalb —3°,4 (Umwandlungstemperatur von Hexa- in Oktohydrat) abgekühlt, dann etwas $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ zugegeben, wobei eine Temperatursteigung dessen Bildung aus Hexahydrat und Wasser in der Masse anwies. Da die an $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ gesättigte Lösung bei —3°,4 der Zusammensetzung $MgCl_2\ 10H_2O$ entspricht und die jetzt gleichfalls gelöste Chlorkaliumspur darin wohl kaum eine Änderung bringt, wurde die obige Mischung zu:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 8H_2O + (MgCl_2\ 10H_2O\ 0KCl).$$

Jetzt wurde weiter gekühlt bis zum gänzlichen Festwerden und die erstarrte Masse mit eingestelltem Thermometer in Baumwolle gewickelt und sich selbst überlassen. Der Gang der Temperaturzunahme wurde dann verfolgt und sei nachstehend vorgeführt durch die Zeit in Minuten, welche für einen Grad Temperatursteigerung erforderlich ist.

[1] van der Heide, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 416; van 't Hoff, Goldschmidt und Jorissen, l. c. **17**, 49.

Temperatur	—17°	—16°	—15°	—14°	—13°	—12°	—11°	—10°	—9°	—8°
Zeit in Minuten	7	12	66	14	4	14	25	12	9	
Temperatur	— 8°	— 7°	— 6°	— 5°	— 4°	— 3°	— 2°	— 1°	0°	
Zeit in Minuten	11	10	14	14	15	36	7	5		

Offenbar findet bei drei Temperaturen eine Wärmeabsorption statt: zwischen —3° und —2°, zwischen —11° und —10°, zwischen —15° und —14°. Die erste Erscheinung entspricht der Umwandlung von Okto- in Hexahydrat (nach früherer Bestimmung genau bei —3°.4), die dritte derjenigen von Dodeka- in Oktohydrat (nach früherer Bestimmung bei —16°.7), die zweite bleibt dann über für die erwartete Bildung von Karnallit aus Oktohydrat und Chlorkalium. Wir wollen dieselben, da auch die anderen beiden Temperaturen sich etwas zu hoch zeigten, rund auf —12° feststellen. Die an Oktohydrat gesättigte Lösung entspricht bei dieser Temperatur[1] $MgCl_2\ 10.7H_2O = 100H_2O\ 9.37\ MgCl_2$, worin die jetzt mitgelöste Spur KCl kaum eine Änderung bringt, so daß die betreffende Umwandlung sich durch folgende Gleichung vorstellen läßt:

$$1.74MgCl_2 \cdot 8H_2O + ClK = MgCl_3K \cdot 6H_2O + 0.74\ (MgCl_2\ 10.7H_2O\ 0KCl).$$

2. Zerfall des Karnallits unter teilweiser Schmelzung bei 167½°.

Wird Karnallit im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so zeigt es bei 167½° eine teilweise Schmelzung, eine Umwandlung also, die unter Ausscheidung eines festen Salzes und Bildung einer Schmelze verläuft. Die Erhitzung ist im zugeschmolzenen Rohr vorzunehmen, weil schon unterhalb 167½° die Maximaltension des Kristallwassers Atmosphärendruck erreicht.

Zur genaueren Feststellung der Natur der in Rede stehenden Umwandlung wurde zunächst die Schmelze durch Filtration bei 167½° vermittels des früher beschriebenen Apparats[2] abgeschieden; die Zusammensetzung entsprach:

$$(MgCl_2\ 6H_2O)\ 0.25KCl \text{ oder } 100H_2O\ 16.67MgCl_2\ 4.17KCl).$$

Das fest ausgeschiedene Salz konnte also Chlorkalium sein oder ein Doppelsalz, das mehr Chlorkalium enthält als Karnallit. Die Entscheidung fiel zugunsten der ersteren Auffassung aus.

Einerseits zeigte schon die von der Schmelze im oben erwähnten Apparate getrennte Salzmischung einen ziemlich hohen Chlorkaliumgehalt, entsprechend der Formel:

$$KCl\ 0.32(MgCl_2\ 6H_2O).$$

[1] Seite 12.

[2] Seite 8.

Wurde dann aus diesem Gemenge die darin zurückgebliebene Schmelze durch Auspressen bei $167^1/_2{}^0$ möglichst entfernt, so entsprach dem Rückstande die Zusammensetzung eines nur wenig verunreinigten Chlorkaliums:

$$KCl\,0.07(MgCl_2\,6H_2O).$$

Dieses Auspressen geschah vermittels einer kleinen im Ölbad erhitzbaren Schraubenpreßvorrichtung. Die auszupressende Mischung befindet sich in einem kleinen Glaszylinder, zwischen Asbestplatten, welche beiderseits mit Asbest und oben mit einer Metallscheibe bedeckt sind. Ist bis auf $167^1/_2{}^0$ erhitzt, so wird angeschraubt und die Schmelze zieht in den Asbest und wird nach Abkühlen und Erstarren darin festgehalten, während das fast reine Chlorkalium als zylindrische Scheibe zwischen den Asbestplatten zurückbleibt.

Ein indirekter Beweis für das Auftreten von Chlorkalium sei hinzugefügt; er bestand darin, daß die Umwandlungstemperatur des Karnallits bestimmt wurde ohne und nach vorherigem Zusatz von Chlorkalium; tritt letzteres schon bei der Umwandlung auf, so wird dieser Zusatz ohne Einfluß auf die betreffende Temperatur sein, sonst aber dieselbe erniedrigen. Beim gleichzeitigen Arbeiten mit zwei, die beiden oben beschriebenen Füllungen enthaltenden Dilatometern[1] zeigte sich die Umwandlung bei genau derselben Temperatur von $167^1/_2{}^0$ in den beiden Apparaten durch eine starke Volumenzunahme.

Die beiden Dilatometer, die bis 168^0 nur die von der Temperaturzunahme herrührende Ausdehnung zeigen, weisen bei 168^0 ein die Umwandlung begleitendes, regelmäßiges Ansteigen auf:

Zeit in Minuten	Temperatur	Dilatometer mit 5gr Karnallit	4gr Karnallit und 1gr Chlorkalium
0	168°	433	340
6	168	439	342
12	168	$444^1/_2$	$345^1/_2$
17	168	448 usw.	$347^1/_2$ usw.

Nach Abkühlung auf 167^0 zeigt sich die entsprechende regelmäßige Kontraktion:

Zeit in Minuten	Temperatur	Dilatometer mit 5gr Karnallit	4gr Karnallit und 1gr Chlorkalium
32	167°	$456^1/_2$	350
35	167	452	345
40	167	448 usw.	341 usw.

Hiermit steht also fest, daß bei $167^1/_2{}^0$ der Karnallit zerfällt unter Abgabe von 75 Prozent seines Kaliumchloridgehalts und Bildung einer Schmelze, in der sämtliches Magnesiumchlorid mit dem Rest des Chlorkaliums enthalten ist, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O = 0.75ClK + (MgCl_2\,6H_2O\,0.25KCl).$$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 50.

2a. Zerfall des Karnallits, nach Zusatz von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ oder teilweiser Entwässerung, bei 152°5.

An die soeben beschriebene Schmelzerscheinung knüpft sich noch eine zweite Beobachtung an. Die betreffende Schmelztemperatur wird offenbar erniedrigt durch Zusatz von Körpern, die sich bei der Schmelzung nicht bilden. So wurde schon betont, daß der Zusatz von Kaliumchlorid keinen Einfluß hat; mit den beiden anderen Komponenten, Wasser und Magnesiumchlorid, die sich nicht als solche bilden, liegt es aber anders. Tatsächlich führt auch Wasserzusatz eine Erniedrigung der Schmelztemperatur herbei und wir gelangen so auf die Schmelzkurve des Karnallits in Berührung mit wechselnden Wassermengen unter Ausscheidung von Chlorkalium; das ist aber nichts anderes als die Löslichkeitskurve der Karnallitchlorkaliummischung.

Zusatz von Magnesiumchlorid oder von einem Hydrat, das weniger Wasser enthält als $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ also, führt eine zweite Erscheinung herbei. Die Schmelztemperatur wird ebenfalls erniedrigt, indem die entstehende Schmelze jetzt immer reicher an Magnesiumchlorid, bzw. ärmer an Wasser wird, bis schließlich die Sättigung an Magnesiumchloridtetrahydrat erreicht ist; die Schmelztemperatur bleibt von dort an, selbstverständlich auch bei weiterem Zusatz von Tetrahydrat auf $152^1/_2{}^0$ fixiert und die Schmelze hat dementsprechend eine konstante Zusammensetzung, die durch eine Pipettierung mit der früher beschriebenen[1] abgeänderten Landoltschen Vorrichtung ermittelt wurde auf:

$$MgCl_2\ 5H_2O\ 0.12KCl \text{ oder } 100H_2O\ 20MgCl_2\ 2.4KCl.$$

Die bei $152^1/_2{}^0$ eintretende Schmelzerscheinung besteht also darin, daß eine dieser Zusammensetzung entsprechende Schmelze sich bildet aus Magnesiumchloridtetrahydrat und Karnallit unter Ausscheidung von Chlorkalium nach der Gleichung:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 4H_2O = 0.76KCl + 2(MgCl_2\ 5H_2O\ 0.12KCl).$$

Die hiermit umschriebene Schmelzerscheinung tritt aber noch in anderer Weise ein, und zwar indem man Karnallit teilweise entwässert, statt ihn mit Magnesiumchlorid oder einem niederen Hydrat davon zu versetzen. Folgende Erscheinungen treten dann ein:

Beim einfachen Erhitzen von Karnallit, am besten unter einer Ölschicht, tritt schon unterhalb des Schmelzpunkts $167^1/_2{}^0$ ein lebhaftes Sieden bzw. Wasserdampfentwicklung ein, bis, durch die von diesem Wasserverlust bewirkte Schmelzpunktserniedrigung, die Schmelzung stattfindet. Bestimmt man

[1] Seite 7.

von der so erhaltenen Masse durch Eintauchen eines Thermometers und Erstarrenlassen die Schmelztemperatur, so sieht man dieselbe durch fortgesetztes Einkochen sinken und sich schließlich scharf auf $152^1/_2{}^0$ einstellen. Die Masse hat dann, unter Ausscheidung von Chlorkalium und Wasser, ebenfalls die obige Zusammensetzung

$$MgCl_2\ 5H_2O\ 0.12KCl$$

erreicht, mit anderen Worten: wir haben folgenden teilweisen Zerfall des Karnallits verwirklicht:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O = H_2O\ (Dampf) + 0.88KCl + (MgCl_2\ 5H_2O\ 0.12KCl),$$

wobei also 88 Prozent des Chlorkaliums sich ausscheiden.

Es knüpft sich hieran schließlich noch eine Bemerkung in bezug auf die Kurve für Sättigung an Karnallit und Chlorkalium. Offenbar liegt der Schmelzpunkt des Karnallits $167^1/_2{}^0$, wobei eben unter Chlorkaliumabspaltung eine an beiden Salzen gesättigte Lösung entsteht, auf dieser Kurve und, wie schon bemerkt, führt Wasserzusatz in steigender Menge zu allmählich tiefer liegendem Punkte dieser Kurve, bis schließlich bei -12^0 durch Umwandlung des Karnallits in Chlorkalium und Magnesiumchloridoktohydrat diese Kurve zum Abschluß kommt. Was aber unter Wasserentnahme entsteht, bis schließlich die Schmelztemperatur von $167^1/_2{}^0$ auf $152^1/_2{}^0$ sinkt, sind ebenfalls an Karnallit und Chlorkalium gesättigte Lösungen; die Sättigungskurve besteht also aus zwei bei $167^1/_2{}^0$ zusammentreffenden Stücken, die bei bzw. -12^0 und $152^1/_2{}^0$ auf neue Ausscheidungen stoßen, von $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ im einen und $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ im anderen Fall. Das erste Kurvenstück bezieht sich auf Lösungen, die mehr als $6H_2O$ auf $1MgCl_2$, letzteres auf diejenigen, welche weniger enthalten, während der Schmelzpunkt des Karnallits derjenigen gesättigten Lösung entspricht, welche gerade $6H_2O$ auf $1MgCl_2$ enthält.

2*b*. Zerfall des Karnallits unter Wasserentnahme in $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ und KCl.

Während durch Teilschmelzung bei $167^1/_2{}^0$ Karnallit 75 Prozent seines Chlorkaliums fest ausscheidet, und nach teilweiser Entwässerung, bis der Schmelzpunkt auf $152^1/_2{}^0$ gesunken ist, 88 Prozent, knüpft sich hierbei noch eine dritte Umwandlung an, welche zum völligen Zerfall des Karnallits führt. Es handelt sich dabei nur um weitere Entwässerung, bis die bei $152^1/_2{}^0$ bestehende Schmelze:

$$MgCl_2\ 5H_2O\ 0.12KCl$$

sich völlig in Magnesiumchloridtetrahydrat und Chlorkalium zerlegt hat:

$$MgCl_2\ 5H_2O\ 0.12KCl - H_2O\ (Dampf) = MgCl_2 \cdot 4H_2O + 0.12KCl$$

und dadurch der anfangs benutzte Karnallit folgenderweise gespalten ist:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O—2H_2O \text{ (Dampf)} = MgCl_2 \cdot 4H_2O + KCl.$$

Zur Bestätigung dieser Schlußfolgerung wurde der Versuch direkt angestellt und also Karnallit im Trockenschrank von zwei Dritteln seines Wassers beraubt. Die so erhaltene Masse wurde verrieben und zwar unter Öl, um Anziehen von Feuchtigkeit vorzubeugen; dann wird das Öl im Apparat von Soxhlet entfernt und jetzt im Scheidetrichter von Brögger-Harada mit einer Mischung von Benzol und Bromoform behandelt, deren spezifisches Gewicht zwischen demjenigen von KCl und $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ die Mitte hält. Wiewohl selbstverständlich durch das Anhaften der noch so feingepulverten Teilchen eine völlige Trennung in dieser Weise kaum zu erwarten ist, zeigt doch das Resultat völlig überzeugend, daß die erwartete Spaltung eingetreten ist. Das Verhältnis zwischen KCl und $MgCl_2$ war:

in der obenschwimmenden Salzmasse: 1:3.14, also wesentlich $MgCl_2 \cdot 4H_2O$,
in der untergesunkenen Salzmasse: 1 : 0.29, also wesentlich KCl.

B. Ergänzende Löslichkeitsbestimmungen und graphische Darstellung der Existenzbedingungen von Karnallit.

Um die Existenzbedingungen des Karnallits in Berührung mit Lösungen völlig übersehen zu können, sind anschließend an die oben beschriebenen Haupterscheinungen noch einige Löslichkeitsbestimmungen auszuführen. Wir wollen dieselben, um den Überblick zu erleichtern, gleichzeitig graphisch eintragen und zwar vermittels zweier Projektionsebenen in der Figur auf Tafel 1 derart, daß die nach der Formel

$$100H_2O\ aMgCl_2\ bKCl$$

ausgedrückte Zusammensetzung in Zeichnung kommt, indem die Zahl der Magnesiumchloridmoleküle in die vertikale Projektionsebene, also oberhalb der Achse *TT* aufgetragen wird, diejenige der Kaliumchloridmoleküle in die horizontale, also unterhalb *TT*; auf die Achse selbst ist dann die Temperatur aufzutragen.

Es sei im voraus bemerkt, daß die Existenzbedingungen eines einfachen, wasserfreien Salzes, wie Chlorkalium, durch die Löslichkeitskurve gegeben werden, welche einerseits mit der kryohydratischen Temperatur, unterhalb derer die Lösung verschwindet, anfängt, und andererseits mit dem Schmelzpunkte des Salzes, wobei Lösung und Salz identisch werden, abschließt. Von einem kristallwasserhaltigen Salze wie Chlormagnesium sind die Existenzbedingungen

ebenfalls durch die betreffende Kurve angegeben, nur kann das Salz oberhalb der kryohydratischen und unterhalb der Schmelztemperatur zu bestehen aufhören durch Umwandlung in andere Hydrate und so zerfällt die Löslichkeitskurve in mehrere auf je ein bestimmtes Hydrat sich beziehende Stücke.

Handelt es sich um eine Kombination zweier Salze, die der Doppelsalzbildung unfähig sind, so ist jedes der Salze existenzfähig in Berührung mit Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, die an dem betreffenden Salz gesättigt sind und das andere in wechselnden Mengen enthalten. Beide Arten von Lösungen fallen zusammen in oder werden begrenzt durch diejenige, welche an beiden Salzen gesättigt ist. Diese Grenzlösung bildet also bei der Bestimmung der Existenzbedingungen in derartigen Fällen eine Hauptrolle.

Bei Doppelsalzen schließlich dehnt sich das Existenzgebiet bei der graphischen Darstellung von einer Linie zu einem Felde aus, da bei gegebener Temperatur verschiedene Lösungen existieren, welche an Doppelsalz gesättigt sind, Lösungen, die wechselnde Mengen von den einfachen Salzen enthalten und welche dementsprechend abgegrenzt sind durch Sättigung, einerseits an dem einen, andererseits an dem anderen der beiden einfachen Salze. Das betreffende Feld schließt dann bei höherer und bei niederer Temperatur durch irgend eine Umwandlung bzw. durch Eisbildung ab.

Von den bis dahin untersuchten Doppelsalzen ist Karnallit das erste, das, sowohl bei höherer wie bei niederer Temperatur, durch einfache Spaltung in die Komponenten existenzunfähig wird, während beim früher erwähnten Schönit und Doppelrazemat (S. 17) noch sonstige Komplikationen eintreten. Durch Chlorkaliumabgabe unter Wasseraufnahme in Berührung mit $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ bei -12^0 und durch Chlorkaliumabspaltung unter Wasserabgabe in Berührung mit $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ bei $152^1/_2{}^0$ sind die Grenzen gegeben.

Die Verhältnisse lassen sich also wohl am besten überblicken, wenn folgende Einteilung getroffen wird:

α. Magnesiumchloridokto- und -dodekahydrat mit Chlorkalium unterhalb -12^0 (1).

β. Magnesiumchloridtetra- und -bihydrat mit Chlorkalium oberhalb $152^1/_2{}^0$ (2).

γ. Das Karnallitfeld (3).

1. Magnesiumchlorid-Okto- und -Dodekahydrat mit Chlorkalium unterhalb -12^0.

Das Hauptgewicht fällt hierbei auf die an beiden Salzen gesättigte Lösung, deren Zusammensetzung sich sehr einfach aus der Tatsache ergibt, daß Chlorkalium bei diesen Temperaturen in den an Magnesiumchlorid gesättigten Lösungen so wenig löslich ist, daß für unseren Zweck dessen Anwesenheit vernach-

lässigt werden kann. Die an beiden Salzen gesättigte Lösung entspricht also derjenigen, welche an Magnesiumchlorid allein gesättigt ist; dieselben Umwandlungserscheinungen zeigen sich dementsprechend bei Temperaturen, die sich von den früher gefundenen nicht merkbar verschieden zeigten, und die Verhältnisse unterhalb —12° können also graphisch eingetragen werden vermittels der früheren Daten[1]:

I. Sättigung von $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ und ClK.

(*H* Taf. 1)	—12°	$100H_2O$	$9.37MgCl_2$	0KCl
	—14.5	„ „	9.18 „	„ „
(*D* „ 1)	—16.7	„ „	8.95 „	„ „

II. Sättigung von $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ uud ClK.

(*D* Taf. 1)	—16°7	$100H_2O$	$8.95Mg_2Cl$	0KCl	
	—16.5	„ „	8.64 „	„ „	
	—16.42	„ „	8.53 „	„ „	
	—16.35	„ „	8.42 „	„ „	
(*C* Taf. 1)	—16.3	„ „	8.33 „	„ „	(Schmelzp. v. $MgCl_2 \cdot 12H_2O$)
	—18.7	„ „	7.17 „	„ „	
	—18.9	„ „	7.14 „	„ „	
	—22.4	„ „	6.4 „	„ „	
(*B* Taf. 1)	—33.6	„ „	4.94 „	„ „	(kryohydrat. Temp.).

2. Magnesiumchlorid-Tetra- und -Bihydrat mit Chlorkalium oberhalb 152½°.

Hierbei fällt das Hauptgewicht auf die an beiden Salzen gesättigte Lösung. Wie die obenerwähnte diesbezügliche Kurve bei —12° anfing, wo eben noch Karnallit, in gleichzeitiger Existenz mit $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ und ClK möglich war, so fängt die jetzige Kurve an bei 152½°, wo eben noch Karnallit, in gleichzeitiger Existenz mit $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ und ClK möglich ist; die Lösung entspricht dort nach früherem:

(*J* Taf. 1) 152½° $100H_2O$ $20MgCl_2$ 2.4KCl.

Beim weiteren Verfolgen dieser Kurve für Sättigung an $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ und ClK tritt bei 176° die Umwandlung des Magnesiumchloridtetra- in -bihydrat ein, und der Lösung entspricht eine Zusammensetzung:

(*K* Taf. 1) 176° $100H_2O$ $24MgCl_2$ 4.1KCl.

Um die hier anfangende Sättigungskurve von $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ und KCl weiter zu verfolgen, wurde noch eine letzte Bestimmung bei 186° ausgeführt; dieselbe ergab:

(*L* Taf. 1) 186° $100H_2O$ $24MgCl_2$ 6.3KCl.

[1] Seite 13, Fig. 3.

3. Das Karnallitfeld.

Zwischen den Punkten *H* und *J* in Tafel 1 entwickelt sich das Karnallitfeld durch Verzweigung der bzw. Kurven *DH* und *KJ* in zwei Kurven, die sich auf Sättigung an Karnallit und bzw. Magnesiumchlorid oder Chlorkalium beziehen. Fangen wir bei *H* an, so entsteht dort, bei —12° also, durch Umwandlung von $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ und ClK Karnallit, unter Zurückbleiben von $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ oder ClK, je nachdem das erste oder das zweite Salz im Überschuß vorhanden war. Betrachten wir beide Fälle nacheinander.

a) Sättigung an Karnallit und Magnesiumchlorid bis 152½°. Bei ansteigender Temperatur begegnet man hier nacheinander der Umwandlung von Magnesiumchloridokto- in -hexahydrat, von Hexa- in Tetrahydrat und dann bei 152½° dem Zerfall des Karnallits.

Zur Kenntnis der Verhältnisse bei Umwandlung von Okto- in Hexahydrat ist keine weitere Bestimmung nötig; der Kaliumchloridgehalt der Lösung ist so gering, daß auch die betreffende Umwandlungstemperatur —3°.4 sich nicht merkbar verschieden zeigte. Aus den früheren Bestimmungen ist also zu benutzen:

(*M* Taf. 1) —3°.4 $100 H_2O$ $10 MgCl_2$ 0 KCl.

Weitergehend, haben wir dann die Bestimmung von Löwenherz[1] bei 25° für Sättigung an Karnallit und Magnesiumchloridhexahydrat:

25° $100 H_2O$ $10.5 MgCl_2$ 0.2 KCl,

worin wahrscheinlich die Kaliumchloridmenge noch etwas hoch ist und welche Lösung also sehr wenig von der an Magnesiumchlorid gesättigten differiert:

25° $100 H_2O$ $10.8 MgCl_2$.

Wir begegnen dann der Umwandlung von Hexa- und Tetrahydrat, wobei die Verhältnisse durch die Untersuchung von Dawson[2] festgestellt sind. Derselbe bestimmte nach einem etwas abgeänderten Beckmannschen Verfahren[3] die Erniedrigung, welche die Temperatur der Umwandlung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ (116°.67) erfährt durch eine bekannte Menge ClK und fand dieselbe der Menge proportional, 76 berechnet für ein Grammmolekül ClK auf 100gr der sich bildenden Schmelze[3] $MgCl_2\ 6.18 H_2O$. Indem die Gesamterniedrigung, bei Überschuß von ClK, sich auf 0°.965 stellte, kann als Löslichkeitsangabe beigefügt werden:

(*N* Taf. 1) 115°.7 $100 H_2O$ $16.2 MgCl_2$ 0.4 KCl.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 478.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, Heft 4.

[3] Seite 7.

Da die Löslichkeit des Chlorkaliums also noch eine sehr geringe ist, können wir zur Ergänzung der Kurve *MN* von dem früher für die Löslichkeit von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ allein gefundenen Wert Gebrauch machen:

$$79°95 \quad 100 H_2O \; 12.39 MgCl_2 \; (0.3 KCl),$$

um so mehr, als nach den vorliegenden Bestimmungen bei 25° die Löslichkeit des Magnesiumchlorids durch Karnallit etwas herabgesetzt wird, bei 116° und darüber dagegen etwas ansteigt.

Durch Verbindung von *N* und *J* ist dann die Kurve, welche gleichzeitige Sättigung an Karnallit und Magnesiumchloridhydraten angibt, zum Abschluß gebracht.

b) Sättigung an Karnallit und Chlorkalium bis 152½°. Es handelt sich jetzt noch um die Kurve, welche ebenfalls *D* mit *J* verbindet und das Karnallitfeld an der anderen Seite durch gleichzeitige Sättigung an Chlorkalium abgrenzt. Diese Kurve ist anfangs eine ganz einfache, indem Chlorkalium, im Gegensatz zu Chlormagnesium, der Verwandlung von Hydrat zu Hydrat unfähig ist. Anfangend bei —12° haben wir einen ganz regelmäßigen Verlauf zu erwarten, den wir zunächst bis 154½° verfolgen und in Zeichnung bringen wollen.

Wir haben zunächst die schon S. 16 erwähnte Bestimmung von Löwenherz:

$$25° \quad 100 H_2O \; 9.9 MgCl_2 \; 0.2 KCl$$

und eine eigene Bestimmung:

$$154¼° \quad 100 H_2O \; 12.4 MgCl_2 \; 3.4 KCl.$$

Es waren diese zwei Bestimmungen, welche uns zunächst zum Schluß führten, daß ein Zerfall des Karnallits unter Wasseraufnahme nicht weit unterhalb 0° stattfinden würde. Graphisch stellt sich dies sofort heraus, indem bei Verbindung der obigen Daten im Magnesiumfeld und Durchziehen der betreffenden Linie sich herausstellt, daß unterhalb 0° die an Karnallit und Chlorkalium gesättigte Lösung übersättigt an Magnesiumchlorid-Okto- oder -Dodekahydrat werden muß. Wir fanden, wie gemeldet, die erwartete Erscheinung bei —12°. Hiermit sind für die graphische Darstellung der Verhältnisse im Magnesiumchloridfeld bis 154½° genügend Daten gewonnen. Die Betrachtung des Chlorkaliumgehalts führt jedoch noch zu besonderer Überlegung.

Schon bei der Untersuchung von Löwenherz fiel es auf, daß die an Karnallit und Magnesium- oder Kaliumchlorid gesättigte Lösung bei 25° auf $100 H_2O$ gleiche Mengen, und zwar 0.2KCl aufweisen; dasselbe wurde bei höherer Temperatur zurückgefunden, indem bei 115°.7 die an Karnallit und Magnesiumchlorid gesättigte Lösung auf $100 H_2O$ 0.4KCl enthielt, die bei 118°

an Karnallit und Chlorkalium gesättigte Lösung auf $100H_2O$ 0.34ClK, möglicherweise sogar etwas mehr. Bei 152 1/2° ist die Sache etwas unsicher, $100H_2O$ 2.4KCl wurde gefunden für die an Karnallit und Chlormagnesium gesättigte Lösung, während bei 154 1/4° $100H_2O$ 3.4KCl bei Sättigung an Chlorkalium sich herausstellte. Die letztere Bestimmung steht jedoch ohne Kontrolle da und ist nicht so ganz leicht durchzuführen. Bei der betreffenden Temperatur hat die an Karnallit und Chlorkalium gesättigte Lösung schon mehr als Atmosphärendruck; es wurde deshalb mit dem S. 16 erwähnten Apparat gearbeitet unter Benutzung einer eben angefeuchteten Mischung von Karnallit und Chlorkalium. Zur besseren Einsicht ist deshalb noch eine Reihe von Bestimmungen gemacht zur Feststellung der Löslichkeit von Karnallit in geschmolzenem Magnesiumchloridhexahydrat, womit also eine Kurve bestimmt wird, die mitten durch das Karnallitfeld geht und die die früheren Bestimmungen bei 115°.7 und 167°.5 verbindet. Diese Resultate seien also mit den neu erhaltenen zusammengestellt:

(*N* Taf. 1)	115°.7	$100H_2O$	$16.2MgCl_2$	0.4KCl
	129.9	„ „	16.7 „	0.6 „
	144.8	„ „	„ „	1.67 „
	153.6	„ „	„ „	2.5 „
(*O* Taf. 1)	167.5	„ „	„ „	4.17 „

Die Bestimmung bei 153°.6 bestätigt die bei 25° und 116° gemachte Beobachtung, daß auf $100H_2O$ ziemlich gleich viel KCl gelöst ist bei Sättigung an Karnallit: liegt Sättigung an $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ vor, wobei die Lösung auf $1MgCl_2$ etwa $5H_2O$ enthält, so sind 2.4KCl auf $100H_2O$ vorhanden; während in unserem Fall, worin auf $1MgCl_2$ etwa $6H_2O$ vorhanden sind, 2.5KCl auf $100H_2O$ kommen. Wir wollen dementsprechend in der graphischen Darstellung die Karnallitfläche bis 152 1/2° als vertikal betrachten und die horizontale Projektion, der ClK-Gehalt, stellt sich also durch eine Linie dar.

c) Das Karnallitfeld oberhalb 152 1/2°. Oberhalb 152 1/2° handelt es sich nur noch um die beiden vom Karnallitschmelzpunkt:

(*O* Taf. 1) 167°.5 $100H_2O$ $16.7MgCl_2$ 4.17KCl

ausgehenden Löslichkeitskurven der Karnallitchlorkaliummischung, die wir auch betrachten können als die Kurve der durch Zusatz von bzw. Wasser oder Chlormagnesium erniedrigten Schmelzpunkte. Erstere Kurve führt zu *H* der Tafel 2, letztere zu *J*, und über den Lauf im Schmelzpunkt *O* selbst sagt eine kleine theoretische Erörterung aus, daß dort eine vertikal zur Temperaturachse gerichtete Tangente die beiden Kurvenäste *OH* und *OJ* verbindet.

Verfolgen wir dazu die an ClK und $MgCl_3K \cdot 6H_2O$ gesättigte Lösung und deren Tension *P* von *H* an. Wenden wir auf diese Tension die Gleichung:

$$\frac{d \cdot l \cdot P}{d \cdot T} = \frac{q}{2T^2}$$

an, worin T die absolute Temperatur, q die Wärme, welche entwickelt wird, falls das Molekülkilogramm, also 18 kg Wasserdampf, bei P und T zur gesättigten Lösung wird. Diese Wärme zerfällt in die latente Dampfwärme L, welche sich bei Kondensation des Wassers entwickelt, und die bei Sättigung dieses Wassers auftretende Wärme W, welche negatives Zeichen hat. Nehmen wir also klarheitshalber:

$$q = L - W.$$

Diese Wärmemenge W läßt sich dann auf die Schmelzwärme des Karnallits (S pro Kilogrammolekül) zurückführen, indem man sich die Sättigung so vor sich gehend denkt, daß zunächst Karnallit schmilzt unter Ausscheidung von etwas $(1 - a)$ Chlorkalium und daß dann die 18 kg Wasser mit einer genügenden Menge der Schmelze zur gesättigten Lösung gemischt werden unter Auftreten einer im allgemeinen kleinen Verdünnungswärme l. Die Menge von hierbei zu schmelzendem Karnallit läßt sich bei Bekanntsein der zu erhaltenden Lösung $MgCl_2aKClbH_2O$ berechnen, indem die Schmelzgleichung

$$MgKCl_3 \cdot 6H_2O = (1 - a)\, KCl + MgCl_2aKCl\,6H_2O$$

und die Mischungsgleichung

$$x\,(MgCl_2aKCl6H_2O) + H_2O = x\,(MgCl_2aKClbH_2O)$$

entspricht, worin

$$6x + 1 = bx \qquad x = \frac{1}{b - 6}.$$

Die bei Sättigung entwickelte Wärme entspricht also

$$W = \frac{1}{b - 6} S + l$$

und so wird

$$q = L - W = (L + l) - \frac{S}{b - 6}.$$

Indem nun beim Ansteigen der Temperatur die Löslichkeit steigt und damit b kleiner wird, von 10.7 bei -12^0 bis 6 bei $167^1/_2{}^0$, wird $\frac{S}{b - 6}$ allmählich größer und bei $167^1/_2{}^0$ sogar ∞, wodurch $q = -\infty$ und deshalb $\frac{d \cdot l \cdot P}{d \cdot T}$ oder $\frac{d \cdot P}{d \cdot T}$ ebenfalls $-\infty$. Diese unendlich große Abnahme der Tension mit der Temperatur kann aber nur von einer ebenfalls unendlich großen Löslichkeitszunahme herrühren und eben das entspricht der vertikal auf die Temperaturachse gerichteten Tangente am Karnallitfeld beim Schmelzpunkt dieses Salzes in O auf Tafel 1.

Ein Einblick in den Kurvenlauf für den Magnesiumchloridgehalt ist hiermit gegeben, nur der Kaliumchloridgehalt verdient noch eine etwas eingehendere Erörterung. Zu bemerken ist, daß die oben erwähnte Gleichheit des Kaliumchloridgehaltes im ganzen Karnallitfeld oberhalb $152^1/_2{}^0$ nicht aufrecht erhalten bleiben kann, indem bei J notwendig eine Richtungsänderung (ein Knick) in der Kaliumchloridkurve eintreten muß als Folge der Umwandlung von Karnallit in Chlorkalium, und zwar eine Verminderung der Kaliumchloridzunahme. So ist in Tafel 1 das der Kurve J_2O_2 entsprechende Stück durch J_1aO_1 und das der Kurve J_3O_2 entsprechende Stück durch J_1bO_1 vorgestellt; die vertikal zur Temperaturachse gerichtete Tangente kommt selbstverständlich auch bei O_1 zum Ausdruck.

III. Zusammenfassung der über Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Karnallit vorliegenden Daten. Anwendungen.

A. Überblick über das Gesamtverhalten von Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Wasser zwischen kryohydratischer Temperatur und 186°.

Die Zusammenfassung der jetzt über Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Karnallit gewonnenen Daten erlaubt einen Einblick in die Gesamtheit der Erscheinungen qualitativ und quantitativ, welche zu erwarten sind, falls Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Wasser in wechselnden Verhältnissen bei Temperaturen, die zwischen dem kryohydratischen Punkt und 186° gelegen sind, zusammengebracht werden. Der betreffende Überblick wird durch eine graphische Darstellung bedeutend erleichtert, während der praktische Wert eines derartigen Zusammenfassens sich durch die möglichen Anwendungen herausstellen muß.

Zur graphischen Darstellung greifen wir auf die Projektion, welche schon bei der Behandlung des Karnallits benutzt wurde, zurück, fügen aber eine entsprechende perspektivische auf Tafel 2 bei.

Die beiden zur Angabe bzw. der Magnesiumchlorid- und Kaliumchloridmengen zu verwendenden vertikalen und horizontalen Ebenen sind durch $MgCl_2$ und KCl angedeutet.

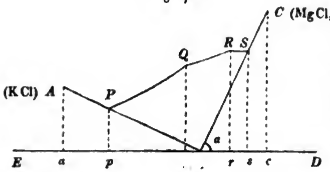
Zunächst ist dann in die vertikale Ebene aufzutragen die Löslichkeitskurve für Magnesiumchlorid allein, wie dieselbe früher[1] gegeben wurde durch eine entsprechende Kurve *ABCDEFGP*; in der horizontalen Ebene kommt dann entsprechend für ClK die Linie *ASR*. Zwischen beide Ebenen kommt

[1] Seite 13.

die auf Tafel 1 durch Projektion vorgestellte Figur *BCDH . . . JKL* mit dem Karnallitfeld zwischen *H* und *J*.

Um die perspektivische Figur so darzustellen, daß dieselbe die Vorteile einer perspektivischen Figur, also die Übersichtlichkeit, mit einfacher Beziehung zwischen Dimensionen ohne Tatsachenmaterial verbindet, ist die Figur so dargestellt, wie man dieselbe in unendlicher Entfernung senkrecht zur Achse sehen würde bei einer für den Überblick geeigneten Stellung. Eine derartige Perspektive kommt auf eine Projektion hinaus, wobei die Projektionsebene durch die Temperaturachse geht und eine Stellung hat, die geeignet zu wählen ist. Für die betreffende Figur empfiehlt sich eine Stellung wie in Fig. 4 angegeben, wobei die das Magnesiumchlorid enthaltende, also frühere vertikale Ebene *BC* mit der neuen Projektionsebene *BD* einen Winkel α bildet, derart, daß $\operatorname{tg} \alpha = 2$. Die Projektion *pqrs* des Gebildes *PQRS* entsteht dann ganz einfach, indem eine molekulare Menge KCl in doppelter Länge abgemessen wird als eine entsprechende Menge $MgCl_2$. Denn, ist $AB = BC$, so wird

Fig. 4.



$$Bc = BC \cos \alpha \quad Ba = BA \sin \alpha \quad \frac{Ba}{Bc} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha = 2.$$

Die Konstruktion der Tafel 2 ergibt sich also sehr einfach, indem die Einheit für KCl die doppelte derjenigen für $MgCl_2$ ist.

Die ganze Sachlage ist nun leicht zu übersehen, indem die Sättigung an jedem Salz durch ein Feld vorgestellt wird, welches jedoch unterhalb 0° durch die geringe Löslichkeit des Chlorkaliums in einigen Fällen so schmal wird, daß in der Zeichnung eine willkürliche, etwas größere Breite gewählt ist, um den Überblick vollständig zu machen:

$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	*PGKL*
„ $4H_2O$	*GFNJK*
„ $6H_2O$	*FEMN*
„ $8H_2O$	*EDdM*
„ $12H_2O$	*DCBbcd*
Karnallit	*HMNJO*
KCl	*HdcbSRLKJO*
Eis	*BASb*

Sämtliche Felder sind dann durch Linien begrenzt, welche Sättigung entsprechen in bezug auf die Salze, für welche die zusammenstoßenden Felder Sättigung vorstellen.

Die Punkte, in denen mehrere Felder zusammentreffen, bedeuten Sättigung in bezug je auf die Salze, deren Existenzgebiet durch die Felder dargestellt ist.

Das Flächengebilde entspricht also sämtlichen Möglichkeiten der Sättigung und gibt die Zusammensetzung der betreffenden Lösungen an; innerhalb desselben finden die ungesättigten, außerhalb die übersättigten Lösungen ihren Platz.

B. Anwendungen.

Indem die jetzt gewonnenen Daten einen Einblick erlauben in alles, was stattfindet, falls ClK, $MgCl_2$ und H_2O zusammenkommen, läßt sich auch die auf Karnallit bezügliche Hauptaufgabe lösen und angeben, wie Karnallit aus seinen Komponenten erhalten werden kann und wie er sich in seine Komponenten zerlegen läßt. Diese beiden Anwendungen seien getrennt behandelt.

1. Darstellung von Karnallit.

Die Darstellung des Karnallits aus seinen Bestandteilen ist bekanntlich eine gelöste Aufgabe, nur läßt sich aus dem Vorhergehenden die Gesamtheit der Bildungsweisen überblicken und das Treffen einer geeigneten Wahl für die Bildungsverhältnisse wird erleichtert.

Zunächst sei bemerkt, daß aus Lösungen von Chlorkalium und Chlormagnesium Karnallit nur zwischen —12° und 167½° zu erwarten ist; unterhalb —12° entsteht statt desselben Chlorkalium und Chlormagnesiumokto- oder -dodekahydrat; oberhalb 167½° Chlorkalium und Chlormagnesiumtetra- oder -bihydrat.

Zwischen beiden Temperaturen liegt die Möglichkeit, aus Lösungen der beiden Salze das reine Doppelsalz ohne Kalium- oder Magnesiumchlorid zu gewinnen. Die dabei innezuhaltenden Bedingungen sind aber je nach der Temperatur sehr verschieden.

Bei 25° z. B. tritt nur reiner Karnallit auf, falls das Verhältnis zwischen Chlorkalium und Chlormagnesium innerhalb sehr enger Grenzen liegt:

$100H_2O$ $10.5MgCl_2$ auf $0.2KCl$[1] gibt schon $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
„ „ 9.9 „ „ „ „ „ „ KCl

Viel günstiger liegen dagegen die Verhältnisse bei etwa 100°; die Chlorkaliummenge muß immer eine verhältnismäßig geringe sein, aber der Magnesiumgehalt kann nunmehr zwischen 10.8 und 14.2 auf etwa 0.4KCl für $100H_2O$ wechseln. So ist der bei unseren Versuchen benutzte Karnallit

[1] Nach Seite 15 und 16 kann die Chlorkaliummenge etwas geringer sein.

dargestellt, indem auf dem Wasserbade 7gr ClK und 500gr $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 350gr Wasser gelöst wurden, entsprechend $0.33KCl\ 8.6MgCl_2\ 100H_2O$. Eine derartige Lösung gibt beim Einengen, indem die Verhältnisse $0.4KCl\ 10.8MgCl_2\ 100H_2O$ werden, Karnallit, bis durch dessen Ausscheidung die Lauge einer Zusammensetzung $0.4KCl\ 14.2H_2O$ entspricht.

$$(100H_2O\ 10.8MgCl_2\ 0.4KCl)$$
$$= 0.1MgKCl_3 \cdot 6H_2O + 24.4H_2O + 0.75\ (100H_2O\ 14.2MgCl_2\ 0.4KCl).$$

In diese Flüssigkeit wurde eine Lösung von 553gr einer der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 6H_2O + KCl$ entsprechenden Mischung gegeben und unter Umrühren (mit W i t t schem Rührer) eingeengt, bis die Gesamtflüssigkeit mit dem darin ausgeschiedenen Salz $7 + 500 + 350 + 553 = 1410$gr wog. Nach Entfernung der Mutterlauge mittels eines Heißwassertrichters, Behandlung in einer Schale mit der etwa gleichen Menge Alkohol, Zentrifugieren und Trocknen wurde ein Präparat erhalten, dessen Analyse $MgCl_2\ 1.01KCl\ 6.09H_2O$ entsprach, das also fast völlig reinen Karnallit darstellt.

2. Spaltung von Karnallit.

Wie in den gewonnenen Daten die Darstellungsweisen des Karnallits aus seinen Bestandteilen enthalten sind, so lassen sich daraus ebenfalls die Spaltungsweisen ableiten.

Prinzipiell sind dann zwei Gruppen von Methoden zu unterscheiden, je nachdem dieselben sich auf die Löslichkeitsverhältnisse oder die neu aufgefundenen Umwandlungserscheinungen gründen.

Auf den Löslichkeitsverhältnissen beruhen die bis dahin im großen befolgten Methoden zur Spaltung von Karnallit. Dieselben fußen auf der eigentümlichen Zusammensetzung der an Karnallit und Chlorkalium gesättigten Lösung:

bei 25° $100H_2O\ 9.9MgCl_2\ 0.2KCl$;

wesentlich ist für den erwähnten Zweck der Spaltung, daß diese Lösung fast nur Magnesiumchlorid und sogar nach S. 15 u. 16 vielleicht noch etwas weniger Chlorkalium enthält, als der obigen Formel entspricht. Einfache Berührung von Karnallit mit Wasser führt also Chlorkaliumausscheidung herbei, die bei 25° nach der folgenden Gleichung:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O + 4H_2O = 0.98KCl + 0.1\ (100H_2O\ 9.9MgCl_2\ 0.2KCl)$$

bis zu 98 Prozent des Gesamtchlorkaliums gehen kann. Die Lauge scheidet den Karnallit aus, bis bei 25° eine Zusammensetzung $100H_2O\ 10.5MgCl_2\ 0.2KCl$ erreicht ist; danach treten Karnallit und Magnesiumchlorid zusammen auf. Andererseits ist durch die obigen Löslichkeitsverhältnisse die Möglichkeit

gegeben, aus einer, etwa aus Karnallit dargestellten chlorkaliumhaltigen Lösung durch Zusatz von Magnesiumchlorid fast sämtliches Chlorkalium zu fällen.

Die neu gefundenen Umwandlungserscheinungen führen aber ebenfalls zu Spaltungsweisen, die hier von rein wissenschaftlicher Seite zu erörtern sind:

a) In erster Linie ließe sich unterhalb —12° oder oberhalb 167½° der Karnallit aus dessen Lösung quantitativ als Chlorkalium und bzw. Magnesiumchloridokto- oder -tetrahydrat erhalten.

b) Zweitens würde Karnallit, ohne Zusatz von Wasser bei 167½° erhitzt, im geschlossenen Gefäße, weil die Wasserdampftension bei dieser Temperatur Atmosphärendruck überschreitet, unter Abspaltung von 75 Prozent seines Chlorkaliums nach folgender Gleichung zerfallen:

$$MgKCl_3 \cdot 6H_2O = 0.75KCl + (MgCl_2\ 0.25KCl\ 6H_2O).$$

Die in irgendeiner Weise abzutrennende Schmelze würde, bis 116° abgekühlt, zur Karnallitausscheidung führen unter Zurücklassung einer Schmelze von der Zusammensetzung $MgCl_2\ 6.18H_2O\ 0.025KCl$, die sich dann wieder abpressen ließe. Mit anderen Worten: eine Operation würde 75 Prozent des Chlorkaliums als solches, 75 Prozent geschmolzenes Magnesiumchlorid (nur mit kaum 1 Prozent Chlorkalium verunreinigt) und 25 Prozent ungeänderten Karnallit ergeben. Eine zweite Operation ließe nur noch $25 \cdot 0.25 = 6^1/_4$ Prozent Karnallit ungespalten.

c) Eine dritte Spaltungsweise ist durch die bei 152½° gefundene Umwandlung gegeben, wobei eine Mischung von Karnallit und Magnesiumchloridtetrahydrat Chlorkalium bildet, unter Auftreten einer Schmelze von der Zusammensetzung:

$$(MgCl_2\ 0.12KCl\ 5H_2O).$$

Damit ist die Möglichkeit gegeben, Karnallit zu spalten, indem zunächst ein Wassermolekül entfernt wird und so ein Produkt von der Rohzusammensetzung $MgCl_2KCl\ 5H_2O$ erhalten wird, das aber im wesentlichen eine Mischung $MgCl_3K \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 4H_2O + KCl$ darstellt. Beim Erhitzen oberhalb 152½°, was jetzt im offenen Gefäß stattfinden kann, da der Dampfdruck unter Atmosphärendruck liegt, findet dann eine Umwandlung statt, die zu:

$$0.88KCl + (MgCl_2\ 0.12KCl\ 5H_2O)$$

führt. Wird nach Trennung die Schmelze mit einem Molekül Wasser gemischt und jetzt bis 116° abgekühlt, so ist fast sämtliches Chlorkalium als Karnallit ausgeschieden und durch Pressen vom geschmolzenen Magnesiumchlorid zu trennen. Eine Operation führt also hier zu 88 Prozent des Chlorkaliums als solches neben 88 Prozent geschmolzenem Magnesiumchlorid und 12 Prozent ungeändertem Karnallit. Eine zweite Operation würde diese Menge auf $12 \cdot 0.12 = 1.44$ Prozent ungespaltenen Karnallit zurückführen.

IV. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Tachhydrit.

Die Ausscheidung von Tachhydrit, bekanntlich ein Doppelsalz von Magnesium- und Kalziumchlorid ($2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$), bildet vielleicht eine der letzten Stufen ozeanischer Salzausscheidung, die sich an das Auftreten von Bischoffit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) unmittelbar anschließt. Dennoch haben wir die Untersuchung des betreffenden Doppelsalzes schon jetzt aufgenommen, weil eben in diesen letzten Stufen der Salzausscheidung das von uns in Angriff genommene Problem sich wesentlich vereinfacht durch die Unlöslichkeit bzw. geringe Löslichkeit anderer Meeressalze in einer Flüssigkeit so reich an Chlormagnesium und Chlorkalzium, daß Tachhydrit sich auszuscheiden anfängt. Das im nachfolgenden zu entwickelnde Bild von den Existenzbedingungen des Tachhydrits wird demnach vom möglichen Mitvorhandensein anderer Salze, wie Steinsalz (ClNa), Sylvin (ClK) oder Sulfate kaum beeinflußt.

I. Darstellung und Analyse des Tachhydrits.

Tachhydrit bildet nach Rammelsberg[1] durchscheinende bis durchsichtige, sehr hygroskopische (daher der Name) Massen von gelber Farbe, welche im dichten Anhydrit liegen und mit kleinen scharfen Kristallen desselben verwachsen sind; es tritt wesentlich in der sogenannten Karnallitregion auf, d. i. in der oberen, zuletzt gebildeten Schicht der Abraumsalze. Die Analyse weist auf $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$.

Das Mineral wurde nachher von de Schulten[2] künstlich dargestellt aus einer Lösung, die 200^{gr} $CaCl_2$ auf 150^{gr} $MgCl_2$ enthält, und auch von diesem Produkt stimmt die Analyse auf Rammelsbergs Resultat. Dasselbe ist auch unsere Erfahrung. Zwar meinten wir anfangs, beim Bekanntwerden mit dem Magnesiumchloridtetrahydrat[3], daß im Tachhydrit die Möglichkeit einer isomorphen Mischung von Magnesium- und Kalziumchloridtetrahydrat nicht ausgeschlossen sei, aber das erhaltene Präparat zeigt dieselbe Zusammensetzung:

Gef. (*a*)	7.99	Prozent	Ca	(9.07)	Prozent	Mg	40.7	Prozent	Cl
Gef. (*b*)	—	„	„	—	„	„	40.5	„	„
Ber.	7.73	„	„	9.39	„	„	41.15	„	„

[1] Pogg. Ann. **98**, 261.

[2] Comptes rend. **111**, 928.

[3] Seite 1.

unabhängig davon, ob die Lösung möglichst viel Magnesiumchlorid (*a*) oder möglichst viel Kalziumchlorid (*b*) enthielt, was das Vorliegen einer isomorphen Mischung ausschließt.

Eine erschöpfende Feststellung der Existenzbedingungen von Tachhydrit wurde jetzt erzielt, was durch die nunmehr für Chlorkalzium[1] und Magnesiumchlorid[2] schon gewonnenen Vorkenntnisse möglich war und durch die bei Karnallit[3] gefundenen Verhältnisse bedeutend erleichtert wurde.

II. Hauptverhältnisse.

Wie von de Schulten bemerkt, erinnert die Zusammensetzung des Tachhydrits an diejenige von Karnallit:

$$\text{Tachhydrit} = 2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$$
$$\text{Karnallit} = MgCl_3K \cdot 6H_2O = 2MgCl_2 \cdot K_2Cl_2 \cdot 12H_2O.$$

Tachhydrit läßt sich also auffassen als Karnallit, in dem zwei Atome Kalium durch ein Kalziumatom ersetzt sind.

Diese Übereinstimmung findet sich in dem Bildungs- und Zersetzungsverhältnisse zurück. Wie Karnallit in dessen Existenzfähigkeit begrenzt wird durch zwei Umwandlungen, die bei bzw. -12^0 unter Wasseraufnahme und bei $167^1/_2{}^0$ unter Wasserabgabe zum Zerfall führen, ist es auch beim Tachhydrit. Die Zersetzung bei höherer Temperatur, als eine Teilschmelzung zwischen 167^0 und 168^0 sich zeigend, ist von uns als außerhalb des Rahmens der Untersuchung liegend, nicht weiter untersucht. Dagegen haben wir die untere Temperaturgrenze gefunden und genau verfolgt, weil dieselbe innerhalb Temperaturen liegt, welche bei der tatsächlichen Bildung des Minerals als möglich anzunehmen sind.

a) Die Bildung des Tachhydrits bei 21°,95.

Schon bei der Darstellung stellte sich heraus, daß eine Lösung von Magnesium- und Kalziumchlorid bei Zimmertemperatur niemals Tachhydrit liefert, sondern daß alsdann nur die beiden Einzelsalze getrennt zur Ausscheidung gelangen. Die genaue Temperaturgrenze, oberhalb der man zur Darstellung des Salzes arbeiten muß, wurde durch die thermometrische Methode bestimmt, indem eine Mischung von 30gr. $8CaCl_2 \cdot 6H_2O$, 23gr. $3MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und 1gr. 1 H_2O zur teilweisen Umwandlung in Tachhydrit schwach erwärmt wurde und man dann mit eingetauchtem Thermometer unter stetigem Rühren langsam abkühlen ließ. Das Thermometer stellt sich infolge des unter Wärmeentwicklung

[1] Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 31.
[2] Seite 1.
[3] Seite 14ff.

vor sich gehenden Tachhydritzerfalls bei 21°95 scharf ein. Daß es sich hier tatsächlich um Verwandlung dieses Salzes in seine Komponenten handelt, zeigt sich, indem weder der Zusatz von Doppelsalz noch der der Komponenten die betreffende Temperatur ändert und es sich also um die Temperatur handelt, bei der die drei Salze nebeneinander in Berührung mit deren gesättigter Lösung existenzfähig sind. Je nach Ansteigen oder Sinken der Temperatur tritt eine Umwandlung im einen oder anderen Sinne ein, entsprechend dem Symbol:

$$2MgCl_2 \cdot 6H_2O + CaCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O + 6H_2O,$$

welches, unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse, sich umgestaltet zu:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O + 1.188\, CaCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows 0.252\, CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O + 0.101\,(100H_2O\,4.92MgCl_2\,9.27CaCl_2),$$

indem die bei 21°95 an den drei Salzen gesättigte Lösung die folgende Zusammensetzung hat:

$$100H_2O\,4.92MgCl_2\,9.27CaCl_2.$$

Von dieser Temperatur 21°95 aus müssen sich also drei Löslichkeitskurven entwickeln: eine, die nach tieferen Temperaturen gehend, der Sättigung an der dann nur existenzfähigen Einzelsalzmischung entspricht; zwei andere, bei ansteigender Temperatur sich ausbildende Kurven entsprechen Sättigung an Tachhydrit und bzw. je einem der beiden Einzelsalze. Diese Kombinationen entstehen oberhalb 21°95, indem Magnesiumchlorid oder Kalziumchlorid überschüssig vorhanden ist und also unter Tachhydritbildung Kalziumchlorid im ersten, Magnesiumchlorid im letzten Fall völlig aufgezehrt wird.

Die Erscheinungen, welche neben dieser Tachhydritbildung als Haupterscheinung weiter zu erwarten sind, entwickeln sich beim Verfolgen der beiden Löslichkeitskurven für ansteigende Temperatur. Auf der einen, welche gleichzeitiger Sättigung an Chlorkalziumhexahydrat und Tachhydrit entspricht, spielen sich die Umwandlungen von diesem Hexahydrat in Tetra- und Bihydrat ab; auf der anderen, welche Sättigung an Magnesiumchloridhexahydrat entspricht, gehen die Umwandlungen dieses letzteren vor sich, bis Temperaturen erreicht werden, bei welchen die getrennten Salze zusammen weniger Wasser enthalten als Tachhydrit, von wo an ein Tachhydritzerfall sich erwarten läßt. Oberhalb 116°67 wird dies durch die Bildung von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ der Fall (Chlorkalzium existiert bei dieser Temperatur als $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) und, wie erwähnt, wurde auch oberhalb dieser Temperatur eine Teilschmelzung beobachtet. Da letztere Erscheinung für unseren Zweck wertlos war, haben wir die Untersuchung des Tachhydrits nur bis zum Auftreten der ersten Umwandlung bei den Einzelsalzen verfolgt.

b) Die Umwandlung von Magnesiumchlorid-Hexa- in Tetrahydrat bei Anwesenheit von Tachhydrit bei 116°67.

Die erste Umwandlung, welche sich bei gleichzeitiger Sättigung an $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ vollzieht, durch dessen Übergang in $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, führte zu einem einfachen Ergebnis. Die Umwandlung vollzieht sich bei derselben Temperatur wie bei Abwesenheit von Tachhydrit, wohl weil die Löslichkeit des Chlorkalziums in der bei dieser Temperatur an Magnesiumchlorid gesättigten Lösung eine sehr geringe ist, worauf auch unsere nachher zu erwähnenden Löslichkeitsbestimmungen hinweisen. Die mögliche Ausscheidung einer isomorphen Mischung wäre noch zu berücksichtigen, hat aber für unseren Zweck keine Bedeutung.

c) Die Umwandlung von Kalziumchlorid-Hexa- in -Tetrahydrat bei Anwesenheit von Tachhydrit bei 25°.

Indem die Umwandlung von reinem Kalziumchlorid-Hexa- in -Tetrahydrat sich bei 29°2 vollzieht, läßt sich bei Anwesenheit von Tachhydrit eine niedrigere Temperatur erwarten. Sie ließ sich thermometrisch bestimmen durch Einbringen zunehmender Mengen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, welches sich dabei in Tachhydrit verwandelt, in eine Mischung von etwa 16^{gr} $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und 4^{gr} $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, bis ein konstanter Punkt erreicht ist. Derselbe wurde genau zu 25° bestimmt durch sehr langsame Abkühlung einer Mischung von 35gr2 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und 13gr8 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, welcher 1gr6 H_2O mittels Durchsaugen von trockener Luft entzogen war. Zufügung von Tachhydrit änderte die betreffende Temperatur nicht. Dort sind also Chlorkalzium-Hexa- und -Tetrahydrat neben Tachhydrit im Gleichgewicht mit einer Lösung, deren Zusammensetzung sich zu

$$100H_2O\ 3.39MgCl_2\ 11.88CaCl_2$$

ergab.

III. Ergänzende Löslichkeitsbestimmungen und graphische Darstellung.

Nach Feststellung der Umwandlungserscheinungen ist durch einige Löslichkeitsbestimmungen das Gesamtverhalten etwas eingehender klargelegt und durch ein paar Figuren wiedergegeben worden.

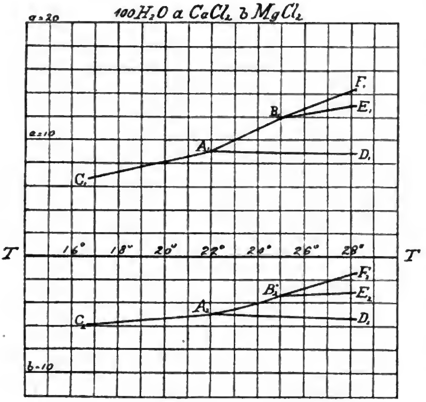
Die Fig. 5 enthält in zwei Projektionen die bzw. Mengen von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ derart, daß die Werte *a* in der Lösungsformel:

$$100H_2O\ a\ CaCl_2\ b\ MgCl_2$$

vertikal und die Werte *b* horizontal abgemessen sind, also in der Zeichnung oberhalb und unterhalb der Temperaturachse *TT* fallen.

Die Fig. 6 ist eine Projektion des Gipsmodells, in der die obigen Angaben deren wirklicher Lage nach ausgeführt sind und überdies auch die auf resp. $CaCl_2$ und $MgCl_2$ allein bezüglichen Daten aufgenommen sind. Die Projektionsebene ist senkrecht zu einer Linie, die die Temperaturachse *TT* und die auf $CaCl_2$ und $MgCl_2$ bezüglichen Achsen *Ta* und *Tb* unter gleichem Winkel schneidet; das Modell ist daher so gestellt, daß sämtliche Kurven und Flächen zu sehen sind.

Fig. 5.



a) Sättigung an $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: Kurve *CA*.

Die betreffende Kurve ist gegeben durch die erwähnte Bestimmung bei der Bildungstemperatur von Tachhydrit:

A 21°.95 $100H_2O$ $9.27CaCl_2$ $4.92MgCl_2$

und eine zweite Bestimmung:

C 16°.7 $100H_2O$ $6.69CaCl_2$ $5.94MgCl_2$.

b) Sättigung an $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und Tachhydrit: Kurve *AN*.

Die betreffende Kurve ist gegeben durch den obigen Punkt *A* und eine zweite Bestimmung:

D (Fig. 5) 28°.2 $100H_2O$ $8.84CaCl_2$ $5.37MgCl_2$.

Diese Kurve schließt bei der Umwandlungstemperatur des Magnesiumchloridhexa- in -tetrahydrat ab:

116°.67 $100H_2O$ $0CaCl_2$ $16.2MgCl_2$.

c) Sättigung an $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und Tachhydrit: Kurve *AB*.

Gegeben durch den oben erwähnten Punkt *A* und den nächstfolgenden *B*.

d) Sättigung an $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ und Tachhydrit: Kurve *BM*.

Diese Kurve ist gegeben durch die früher erwähnte Bestimmung bei der

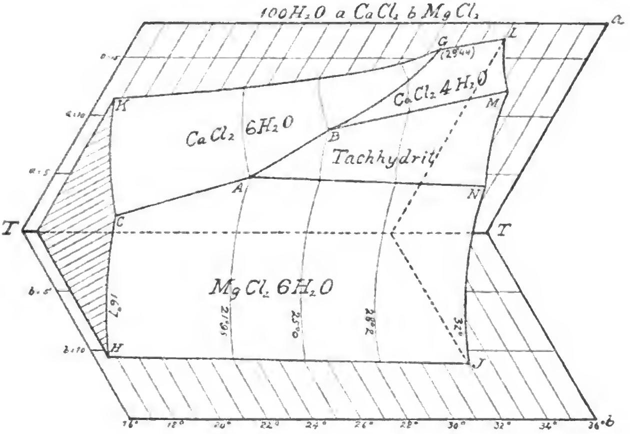
Umwandlungstemperatur des Kalziumchloridhexa- in -tetrahydrat, bei Anwesenheit von Tachhydrit:

B 25° 100 H_2O 11.9 $CaCl_2$ 3.39 $MgCl_2$

und eine zweite Bestimmung:

E (Fig. 5) 28°2 100 H_2O 13 $CaCl_2$ 3.05 $MgCl_2$.

Fig. 6.



e) S ä t t i g u n g a n $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ u n d $CaCl_2 \cdot 4H_2O$: K u r v e *BG*.

Diese Kurve ist gegeben durch den obigen Punkt *B* und eine zweite Bestimmung:

F (Fig. 5) 28°2 100 H_2O 14.4 $CaCl_2$ 1.37 $MgCl_2$.

Diese Kurve schließt ab bei der von R o o z e b o o m bestimmten Umwandlungstemperatur von Kalziumchloridhexa- in -tetrahydrat. Wir fanden dafür

G 29°44 100 H_2O 15.7 $CaCl_2$ 0 $MgCl_2$.

Schließlich seien die Daten beigefügt, die den Überblick über die Sättigungsverhältnisse abschließen in:

f) Sättigung an Magnesiumchlorid allein: Kurve *HJ*.

H	16°7	100 H_2O	10.5 $MgCl_2$
J	32°	100 „	11 „

g) Sättigung an Chlorkalzium allein: Kurve *KG* und *GL*.

K	16°7	100 H_2O	11.57 $CaCl_2$
L	32°	100 „	16.5 „

In bekannter Weise gibt jetzt Fig. 6 die Sättigung wieder:

1. durch Felder die Sättigung an einem Salze:

KCABG:	Sättigung	an	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
HCANJ:	„	„	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
LGBM:	„	„	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$
MBAN:	„	„	Tachhydrit.

2. durch Linien die Sättigung an den Salzen, deren Felder durch diese Linien begrenzt sind;

3. durch Punkte die Sättigung an den Salzen, deren Felder in diesen Punkten zusammentreffen.

Es sei schließlich bemerkt, daß die obigen Bestimmungen die Umstände festgestellt haben, unter denen Tachhydrit sich bildet bzw. sich darstellen läßt. Für die Bildungsverhältnisse in der natürlichen Salzausscheidung ist speziell wichtig, daß die Temperatur 21°95 eine untere Grenze darstellt und beim Auftreten von Tachhydrit auf eine Temperatur geschlossen werden kann, die oberhalb dieser Grenze liegt. Wie schon anfangs bemerkt, wird diese Temperatur von der Anwesenheit sonstiger Meeressalze wegen deren geringer Löslichkeit bei Sättigung an Tachhydrit kaum beeinflußt. Ein absichtlich in dieser Richtung mit Kochsalz durchgeführter Versuch zeigte, daß auch bei dessen Anwesenheit die Tachhydritbildung nur oberhalb 21°95 eintritt; die Löslichkeit von Chlorkalium ist bei Sättigung an Magnesiumchlorid resp. Karnallit und 21°95 nach der obenerwähnten Untersuchung des Karnallits ganz gering; die Sulfate schließlich sind bei Anwesenheit von Chlorkalzium wesentlich als Gips oder Anhydrit ausgefällt. Nur der Druck würde diese Verhältnisse ändern, jedoch, wie nachher genau zu bestimmen, in dem Sinne, daß bei steigendem Druck diese untere Grenze ebenfalls ansteigt, also 22° sich als untere Grenze aufrecht erhält.

V. Das Auskristallisieren der Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25°.

Nachdem durch die Arbeiten über Magnesiumchlorid[1] und Karnallit[2] die Hauptlücken ausgefüllt sind, welche dem systematischen Angreifen des Problems von der Bildung ozeanischer Salzausscheidungen im Wege standen, ist nunmehr auf der Arbeit von Löwenherz[3] über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid, Chlorkalium, Magnesium- und Kaliumsulfat fortzubauen.

Ein drittes Salz ist jetzt hinzugetreten. Anfangs handelte es sich um Magnesiumchlorid allein, dann, beim Karnallit, um dessen Kombination mit Chlorkalium; jetzt ist Magnesiumsulfat als drittes Glied beigefügt, womit gleichzeitig die Möglichkeit des Auftretens des oben mit aufgezählten vierten Salzes, des Kaliumsulfats, gegeben ist.

Vor allen Dingen war es geboten, die Arbeit von Löwenherz, in der es sich schon um ziemlich verwickelte Verhältnisse handelt und die jetzt als Grundlage dienen muß, in möglichst vielen Richtungen durchzuprüfen. Diese Kontrolle ist gerade in der Richtung geführt, in der schließlich die betreffenden Daten Anwendung finden müssen, und zwar indem ermittelt wurde, inwieweit die Löwenherzschen Bestimmungen einen Einblick geben in die qualitativen und quantitativen Kristallisationsverhältnisse.

Schon Löwenherz machte in dieser Richtung (S. 483 der oben zitierten Arbeit) einige qualitative Versuche, indem er die Natur des sich zuerst aus bestimmten Lösungen obiger Salzkombinationen bildenden Salzes feststellte und daran das Resultat seiner Bestimmungen prüfte. In einzelnen Fällen wurde dann auch das zweite, sich bei weiterer Einengung ausscheidende Salz seiner Natur nach untersucht.

Wir haben zunächst die Gesetze des Auskristallisierens, qualitativ und quantitativ, in vollem Umfange zu entwickeln gesucht und deren Richtigkeit an dem Versuch geprüft. Sogleich sei beigefügt, daß die Bestimmungen von Löwenherz hierbei im wesentlichen Bestätigung fanden und nur eine darin

[1] Seite 10 ff.
[2] Seite 14 ff.
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 459.

noch zurückgebliebene Unsicherheit[1] völlig aufgeklärt wurde, wie später erwähnt wird.

I. Löslichkeitsdaten und deren Darstellung durch Figur und Modell.

Es sei zunächst die Zusammensetzung der sämtlichen gesättigten Lösungen angegeben, welche bei 25° für die Salzkombination KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$ eine Rolle spielen; die Löslichkeitsangabe bezieht sich auf die neben 1000 Wassermolekülen vorhandene Menge, ebenfalls in Molekülen ausgedrückt; nur für Chlorkalium sind Doppelmoleküle als Einheit gewählt, um den Vergleich mit den in bzw. K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$ angegebenen Mengen der anderen Salze zu vereinfachen.

	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$
1. Sättigung an einem Salze.				
A. ClK	44			
B. SO_4K_2		12		
C. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$			58	
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$				108
2. Sättigung an zwei Salzen.				
E. ClK, K_2SO_4	42	1½		
F. K_2SO_4, $(SO_4)_2K_2Mg \cdot 6H_2O$[2]		16	22	
G. $(SO_4)_2K_2Mg \cdot 6H_2O$, $SO_4Mg \cdot 7H_2O$		14	38	
H. $SO_4Mg \cdot 7H_2O$, $SO_4Mg \cdot 6H_2O$			15	73
I. $SO_4Mg \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$			14	104
K. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgKCl_3 \cdot 6H_2O$[3]	1			105
L. $MgKCl_3 \cdot 6H_2O$, KCl	5½			72½
3. Sättigung an drei Salzen.				
M. ClK, SO_4K_2, $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$	25		11	21
N. ClK, $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$, $SO_4Mg \cdot 7H_2O$	9		16	55
P. ClK, $SO_4Mg \cdot 7H_2O$, $SO_4Mg \cdot 6H_2O$	8		15	62
Q. ClK, $SO_4Mg \cdot 6H_2O$, $KCl_3Mg \cdot 6H_2O$	4½		13½	70
R. $SO_4Mg \cdot 6H_2O$, $KCl_3Mg \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2		12	99

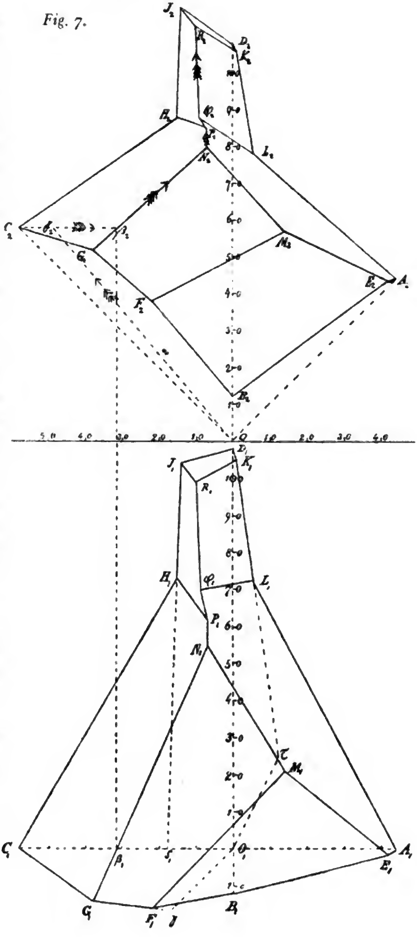
Behufs weiterer Anwendung seien diese Daten graphisch eingetragen in die Fig. 7, und zwar als Projektion eines durch Benutzung gradwinkliger Achsen zu erhaltenden Modells. Die horizontale Projektion, welche durch die untere Hälfte der Figur gegeben wird, enthält die horizontalen Achsen O_1A_1 und O_1B_1, wie deren Verlängerungen O_1C_1 und O_1D_1. Darauf sind die in der obigen Tabelle verzeichneten bzw. Mengen K_2Cl_2, K_2SO_4, $MgSO_4$ (= — K_2Cl_2) und $MgCl_2$ (= — K_2SO_4) aufgetragen, und zwar derart, daß die reziproken Salzpaare in entgegengesetzte Richtung auszumessen sind.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 95.

[2] Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat, auch Schönit oder Pikromerit genannt.

[3] Doppelsalz von Magnesium- und Kaliumchlorid, also Karnallit.

Fig. 7.



So wird die horizontale Projektion von Punkt M_1, Sättigung an ClK, K_2SO_4 und Schönit erhalten, indem von O_1 aus 25 ($K_2\,Cl_2$) nach rechts, 11 ($MgSO_4$) nach links, also im ganzen $25 - 11 = 14$ nach rechts und 21 ($MgCl_2$) nach oben aufgetragen werden. Vertikal in M_1 ist dann als dritte bestimmende Größe die Summe der Salzmoleküle $25 + 11 + 21 = 57$ abzumessen, und so ergibt sich die vertikale Projektion von M in der oberen Hälfte der Figur als M_2. Es sei bemerkt, daß in dieser Weise vollkommen dasselbe Gebilde erhalten wird wie von Löwenherz, der die Benutzung von vier in O zusammentreffenden Oktaederkanten OA, OB, OC und OD zugrunde legte und darauf die bzw. Mengen von Cl_2K_2, K_2SO_4, $MgSO_4$ und $MgCl_2$ auftrug. Das so erhaltene Punktsystem ist jetzt noch durch Linien in geeigneter Weise zu verbinden. Die Umrandung der Figur

durch *AEBFGCHJDKL* entwickelt sich, indem man z. B. berücksichtigt, daß in *A* Sättigung an Chlorkalium allein, in *E* Sättigung an Chlorkalium und Kaliumsulfat besteht und also eine *A* mit *E* verbindende Linie, die jedoch nicht gerade zu sein braucht, Sättigung an Chlorkalium vorstellt unter wachsendem Kaliumsulfatgehalt. Innerhalb dieser Umrandung sind dann die Linien zu ziehen, welchen Sättigung an je zwei Salzen entsprechen; so ist z. B. *E*, wo Sättigung an Chlorkalium und Kaliumsulfat besteht, zu verbinden mit *M*, wo Sättigung an Chlorkalium, Kaliumsulfat und Schönit vorliegt; dieser Linie *EM* entspricht dann Sättigung an den beiden genannten Kaliumsalzen unter zunehmender Magnesiumsalzmenge. Sind in dieser Weise sämtliche Linien gezogen, so hat man sich dieselben noch in geeigneter Weise durch Flächen verbunden zu denken, welche der Sättigung an je einem Salze entsprechen. So z. B. entspricht ein geschlossenes von *A* ausgehendes Liniensystem *AEMNPQLA* immer Sättigung an Chlorkalium, indem daran Sättigung vorliegt in den Punkten, welche durch diese Linien verbunden sind; dann liegt aber zwischen diesen Linien eine, wohl gekrümmte Fläche, welche ebenfalls Sättigung an Chlorkalium vorstellt, und so ist schließlich:

AEMNPQL	das	Feld	für	Sättigung	an	Chlorkalium,
LQRK	,,	,,	,,	,,	,,	Karnallit,
KRJD	,,	,,	,,	,,	,,	Magnesiumchlorid,
JRQPH	,,	,,	,,	,,	,,	Magnesiumsulfathexahydrat,
HPNGC	,,	,,	,,	,,	,,	Magnesiumsulfatheptahydrat,
GKMF	,,	,,	,,	,,	,,	Schönit,
FMEB	,,	,,	,,	,,	,,	Kaliumsulfat.

Der Einblick in die Sättigungs- und Kristallisationsverhältnisse wird bedeutend erleichtert durch Anwendung des Modells selber, das die in Fig. 7 durch Projektion vorgestellte Sättigungsfläche in wirklicher Lage enthält. Dazu sind auf einem Holzbrett, das der horizontalen Projektionsebene entspricht und auf dem also die untere Hälfte der Fig. 7 angebracht ist, in den Punkten A_1 bis R_1 vertikale Metallnadeln befestigt. Die Länge dieser Nadeln ist durch die in der vertikalen Projektion enthaltene Dimension, also durch die Molekülsumme bedingt. In diesem Modell sind die Linien, welche die Felder der Sättigung an bestimmten Salzen begrenzen, also die Linien *AE*, *EM* usw., durch gespannte Drähte wiedergegeben, welche die Endpunkte der Nadeln verbinden. Schließlich ist noch behufs nachheriger Anwendung der Punkt *O* durch anders gefärbten Draht verbunden mit den Punkten *A*, *B*, *C*, *D*, welche Sättigung an den einfachen Salzen allein entsprechen, und mit γ und τ, welche, wie später zu erwähnen, Sättigung an bzw. Schönit und Karnallit allein entsprechen.

Die gestellte Aufgabe, einen erschöpfenden Einblick in die qualitativen und quantitativen Kristallisationsverhältnisse zu haben, läßt sich jetzt auf drei Wegen lösen:

1. durch Rechnung auf Grund der Sättigungsdaten,
2. durch Benutzung des eben beschriebenen Modells,
3. durch Übertragung der so gegebenen Andeutungen als Konstruktion in die Projektion dieses Modells Fig. 7.

Es zeigt sich dabei die Rechnung als geeignetes Hilfsmittel zur Feststellung der quantitativen Verhältnisse, nachdem durch 2 und speziell 3 der qualitative Gang festgestellt ist. Bemerkt sei, daß die betreffende Konstruktion in strenger Durchführung auf die Unbekanntheit der Flächenkrümmungen stößt und deren geradlinig gezogene Abgrenzung Willkürliches enthält. In vorliegendem Falle sind aber die daraus hervorgehenden Unsicherheiten so gering, daß eine den Tatsachen ziemlich weit entsprechende Lösung durch Konstruktion gegeben werden kann.

II. Feststellung des qualitativen Kristallisationsverlaufs.

A. Ausscheidung des ersten Salzes.

Wie schon Löwenherz bemerkt hat, wird die Natur des zuerst sich aus irgendeiner Kalium- und Magnesiumsulfat- und chloridhaltigen Lösung aus der graphischen Darstellung Fig. 7 entlehnt, indem *O* durch eine gerade Linie mit dem Punkte *a* verbunden wird, dessen Lage der Zusammensetzung der einzuengenden Lösung entspricht. Einfachheitshalber liegt in Fig. 7 der Punkt *a* in einer durch *CA* gehenden Vertikalebene, und handelt es sich also um eine Lösung, die Magnesiumsulfat und Chlorkalium (ohne etwaigen Überschuß von Magnesiumchlorid oder Kaliumsulfat) enthält. Das Einengen ohne Salzausscheidung entspricht dann einer Bewegung in der Fortsetzung der Linie *Oa*, bis irgend in γ das der Sättigung entsprechende Flächengebilde getroffen wird, was Ausscheidung von demjenigen Salze bedeutet, an dem eben dort Sättigung besteht.

Die Bestimmung des betreffenden Schnittpunktes ist durch eine Konstruktion möglich, wobei eine durch *Oa* gelegte Vertikalebene zum Ziel führt. Dieselbe schneidet das auf Sättigung an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bezügliche Feld in $C\beta$ bei γ_2, was also auf $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ als zuerst auskristallisierendes Salz hinweist.

Noch einfacher gestaltet sich die Sache, falls man sich des oben beschriebenen Modells bedient. An diesem Modell sieht man sofort, welches Salz sich zuerst ausscheidet, falls man in der Richtung *aO* blickt und beobachtet, in welche (sich auf Sättigung an bestimmtem Salz beziehende) Fläche man hinein-

schaut. Eine kleine Unsicherheit wird dann nur veranlaßt durch den im Modell angenommenen geradlinigen Lauf der Linien, welche die Sättigungsfläche begrenzen.

B. Ausscheidung des zweiten Salzes. Kristallisationswege.

Nachdem die Ausscheidung des ersten Salzes stattgefunden hat, findet durch weiteres Einengen der Lösung bei 25° zunächst eine vermehrte Ausscheidung desselben Salzes statt, bis Sättigung an einem zweiten eintritt und dies also sich bildet. Die Berechnung zeigt ganz scharf, welches dies zweite Salz sein wird, aber auch mittels der graphischen Darstellung und des Modells läßt sich die betreffende Frage, und zwar in mehr durchsichtiger Weise beantworten.

Wählen wir zunächst die Berechnung zur Grundlage und verfolgen wir den speziellen Fall, daß die erste Ausscheidung $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ist, so handelt es sich bei der zweiten Ausscheidung um die Wahl zwischen den das Magnesiumsulfatfeld (*CGNPH* in Fig. 7) umgebenden Feldern, also von:

1. Schönit, das sich bei *GN* anschließt,
2. Chlorkalium, das sich bei *NP* anschließt,
3. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, das sich bei *PH* anschließt.

Zur Feststellung der zweiten Ausscheidung ist zu berücksichtigen, daß die betreffende Lösung, welche allgemein durch $1000H_2O\ aMgSO_4\ bK_2SO_4\ cMgCl_2$ vorstellbar ist, beim Einengen unter Ausscheidung von Magnesiumsulfat das darin obwaltende Verhältnis $K_2SO_4 : MgCl_2 = b : c$ nicht ändert. Dieses Verhältnis ist aber:

1.	In	*G*	mit $1000H_2O$	$14K_2SO_4$	$38MgSO_4$		$K_2SO_4 \cdot MgCl_2$	$= \infty$
2.	„	*N*	„ „ „	9 „	7 „	$64MgCl_2$	„ „	$= 9 : 64$
3.	„	*P*	„ „ „	8 „	7 „	70 „	„ „	$= 8 : 70$
4.	„	*H*	„ „ „	0 „	15 „	73 „	„ „	$= 0$

In dem speziellen durch Fig. 7 wiedergegebenen Falle, in dem die Magnesiumsulfatausscheidung in γ anfängt und die ursprüngliche Flüssigkeit eine Zusammensetzung hatte, welche der Lage von α (in der durch *CA* gehenden Vertikalebene) entspricht, ist das Verhältnis $K_2SO_4 : MgCl_2 = 1$ und liegt also zwischen den *N* und *G* entsprechenden Werten. Das zweite sich ausscheidende Salz ist also in diesem Fall Schönit.

Äußerst einfach gestaltet sich aber die Lösung des betreffenden Problems durch Benutzung des oben beschriebenen Modells. Bleibt in einer Lösung das

Verhältnis $K_2SO_4 : MgCl_2$ ungeändert und enthält die Flüssigkeit außerdem $MgSO_4$, so bewegt man sich in einer durch *OC* gehenden Ebene, welche also durch *OC* und γ_2 zu legen ist. Man sieht also, welches Salz sich in zweiter Linie ausscheiden wird, falls man sich derart stellt, daß γ_2 oder einfacher noch a irgend in *OC* gesehen wird und beobachtet, auf welches an Magnesiumsulfat grenzendes Feld *CO* hinausläuft. Zu bemerken ist, daß *CO* eben gerade der Richtung entspricht, welche Abnahme an Magnesiumsulfat darstellt.

Auch eine einfache Konstruktion erlaubt einen Einblick, unter der vereinfachenden Annahme jedoch, daß die Linien und Flächen der Fig. 7, welche gekrümmt und gebogen sein können, als gerade und eben zu betrachten sind. Es handelt sich dann bei weiterer Kristallisation um Bewegung einer Linie entlang, welche als Durchschnitt zwischen Magnesiumsulfatfeld und Ebene $OC\gamma_2 a$ entsteht, also um Bewegung in der Richtung $\gamma_2\beta$, mit anderen Worten beim Auskristallisieren von Magnesiumsulfat bewegt man sich einem „Kristallisationswege" entlang, welcher, im Feld für Sättigung an diesem Salze gelegen, sich entfernt von dem Punkt *C*, welches Sättigung an diesem Salze allein entspricht. Zum selben Schluß führt eine andere Betrachtungsweise, bei der man sich das Umgekehrte des Auskristallisierens von Magnesiumsulfat vergegenwärtigt. Dann handelt es sich also um Zusatz von Magnesiumsulfat und Wasser und, in welchem Punkte des Feldes *CGNPH* man sich dann auch befinden mag, das Endresultat ist immer eine Lösung, die wesentlich nur Magnesiumsulfat enthält, also Bewegung nach Punkt *C*, das Entgegengesetzte des vorigen.

Die weitere Durchführung gestaltet sich nun ebenso einfach für die Salze K_2SO_4, ClK und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: Ausscheidung derselben entspricht einer Bewegung in den bzw. Feldern *BFME*, *AEMNPQL*, *DKRJ* Linien entlang, welche sich von bzw. *B*, *A* und *D* entfernen und als *BO*, *AO*, *DO* im Modell zu sehen sind.

Bei den anderen Salzausscheidungen, also von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Schönit und Karnallit, sind zunächst die Orte durch Konstruktion zu ermitteln, welche Sättigung an diesen Salzen allein entsprechen. Dieselben sind in Fig. 7 nicht ohne weiteres angegeben, weil es sich um Lösungen handelt, die instabil sind und in den bzw. Fällen unter Ausscheidung von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, K_2SO_4 oder KCl sich ändern würden. Die verlangten Orte sind also aufzusuchen:

Sättigung an $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ allein ist in der Verlängerung von Linie J_1H_1 zu finden bis in δ_1, wo die Lösung Magnesiumsulfat allein enthält;

Sättigung an Schönit allein ist in der Verlängerung der Linie G_1F_1 zu finden bis in γ, wo die Lösung Magnesium- und Kaliumsulfat im dem Schönit $MgK_2(SO_4)_2 6H_2O$ entsprechenden Verhältnisse enthält und also G_1F_1 die den Winkel $C_1O_1B_1$ halbierende Linie $O_1\gamma$ schneidet;

Sättigung an Karnallit allein ist in der Verlängerung von Linie K_1L_1 bis in τ zu finden, wo die Lösung Magnesium- und Kaliumchlorid im dem Karnallit

$MgKCl_3 \cdot 6H_2O$ entsprechenden Verhältnisse enthält und also τ von O_1A_1 und O_1D_1 im Verhältnisse 2: 1 entfernt ist.

Das Auskristallisieren der drei letzterwähnten Salze $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Schönit und Karnallit, entspricht also einer Bewegung auf den bzw. Sättigungsfeldern *JRQPH*, *NGFM* und *KRQL* in Richtungen, die sich von bzw. δ, γ und τ entfernen und im Modell als γO und τO gesehen werden, während δ ein Punkt der Linie *CO* ist, welche Ausscheidung von Magnesiumsulfat entspricht, unabhängig davon, ob dieselbe als $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ oder $MgSO \cdot 6H_2O$ erfolgt.

C. Kristallisationsgang am Rande des Sättigungsfeldes.

Die Feststellung des in zweiter Linie auskristallisierenden Salzes entecheidet über dasjenige, was stattfinden wird, falls die Lösung nur zwei Salze snthält, die entweder einer gemeinschaftlichen Säure oder einer gemeinschaftlichen Base angehören, wie z. B. Kalium- und Magnesiumsulfat einerseits Kaliumchlorid und -Sulfat andererseits. Man befindet sich dann und bleibt am Rande des Sättigungsfeldes, wo eben nur die Möglichkeit gleichzeitiger Ausscheidung von höchstens zwei Salzen gegeben ist. Was nach Ausscheidung des zweiten Salzes weiter stattfinden wird, hängt in einigen Fällen davon ab ob die ausgeschiedenen Salze in Berührung mit der Lösung verbleiben oder davon getrennt werden. Im ersten Fall ist die Möglichkeit gegeben, daß das zuerst ausgeschiedene Salz unter Entwicklung des zweiten aufgenommen wird. Solches ist z. B. in der Kaliummagnesiumsulfatlösung der Fall bei Verhältnissen, die zwischen *B* und *F* in Fig. 7 liegend, zunächst Ausscheidung von Kaliumsulfat herbeiführen; entsteht dann in *F* Schönit, so wird dabei Kaliumsulfat aufgezehrt. Falls die natürliche Salzausscheidung in Form einer ziemlich kompakten Kruste am Boden der Lösung erfolgt, wird ein derartiges Aufzehren alsbald gehemmt werden durch Überkrustung mit dem zweiten Salze, und so sei die Betrachtung speziell auf den Fall gerichtet, daß die Salze der Lösung entzogen werden. Die Fig. 2 (Tafel 3) gewährt dann einen völligen Einblick, welcher durch Pfeile verdeutlicht wird, deren Richtung den obigen Betrachtungen zu entnehmen ist und der Entfernung vom Punkte der Sättigung am auskristallisierenden Salze allein entspricht.

Beim Auftreten des zweiten Salzes sind dann zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Die zwei Pfeile laufen aufeinander zu, die Lösung trocknet dort unter Ausscheidung der zwei Salze völlig ein:

a) bei *E*, unter Bildung von Kaliumchlorid und -sulfat;

b) „ *G*, „ „ „ Schönit und Magnesiumsulfat;

c) „ *J*, „ „ „ $MgSO_4$ $6H_2O$ und Magnesiumchlorid;

d) „ *K*, „ „ „ Magnesiumchlorid und Karnallit.

2. Die zwei Pfeile gehen in derselben Richtung, die Kristallisationserscheinung gleitet an dem betreffenden Punkt vorüber, d. h. auf Ausscheidung des ersten Salzes folgt die des zweiten, und es würde beim Verbleiben des ersten in Berührung mit der Lösung dasselbe aufgezehrt werden:

a) bei *F*, wo die Bildung von Schönit derjenigen von Kaliumsulfat nachfolgt;

b) bei *H*, wo die Bildung von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ derjenigen von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ nachfolgt;

c) bei *L*, wo die Bildung von Karnallit derjenigen von Kaliumchlorid nachfolgt.

D. Kristallisationsgang innerhalb des Sättigungsfeldes. Kristallisationsbahnen.

Da der Weg, welcher beim Auskristallisieren über das Sättigungsfeld verfolgt wird, nach obigem bestimmt ist, handelt es sich im wesentlichen nur um Feststellung von dem, was stattfinden wird, falls ein zweites Salz zur Ausscheidung kommt, also eine der Linien getroffen wird, welche obiges Feld begrenzen. Zwei Möglichkeiten sind dann wieder zu unterscheiden:

1. Es erfolgt eine gleichzeitige Ausscheidung von beiden Salzen; die Zusammensetzung der Lösung bewegt sich dann der Grenzlinie entlang, welche daher zu einer „Kristallisationsbahn" wird. Dasselbe findet statt, falls die Kristallisationswege beiderseits auf die Grenzlinie zulaufen. In Figur 2 Tafel 3 läßt sich dies schon der Pfeilrichtung am Rande entnehmen: das auf *G* Zulaufen der beiden Pfeile z. B. weist darauf hin, daß *GN* Kristallisationsbahn ist, entlang welcher Ausscheidung von Schönit und Kaliumsulfat erfolgen wird.

2. Anders dagegen in *FM*; der Kristallisationsweg wird da hinübergehen, indem der Ausscheidung von Kaliumsulfat diejenige von Schönit nachfolgt; deshalb ist auch *FM* in Figur 2 Tafel 3 gebrochen gezeichnet.

Wird nun in dieser Weise systematisch weitergegangen, so erhält man Figur 2 Tafel 3 als Bild des Gesamtresultates mit folgenden Kristallisationsbahnen:

1. *EM*,	Ausscheidung	von	Chlorkalium	und	Kaliumsulfat;
2. *MN*,	„	„	„	„	Schönit;
3. *GN*,	„	„	Kaliumsulfat	„	„
4. *NP*,	„	„	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	„	Chlorkalium;
5. *PQ*,	„	„	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	„	„
6. *QR*,	„	„	„	„	Karnallit;
7. *KR*,	„	„	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	„	„
8. *JR*,	„	„	„	„	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

Gebrochen gezeichnet sind die anderweitigen Grenzlinien:

1. *FM*, wo der Kristallisation von Kaliumsulfat die von Schönit nachfolgt;
2. *HP*, wo der Kristallisation von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ die von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ nachfolgt;
3. *QL*, wo der Kristallisation von Chlorkalium die von Karnallit nachfolgt.

E. Abschluß des Kristallisationsvorganges. Kristallisationsendpunkt.

Der Vorgang, welcher auf den Kristallisationsbahnen stattfindet, schließt in sich, was zu erwarten ist, Punkte, wo mehrere derartige Bahnen sich treffen, so in *M*, *N*, *P*, *Q*, *R*. Die auf den Bahnen angebrachten Pfeile sagen aus, daß z. B. in *M* die Kristallisation ihren Weg weiter verfolgen wird, also von *A* über *M* nach *N*; auch dort wird sie nicht zum Stillstand kommen, sondern an *P* und *Q* vorüber nach *R* gehen. Dort fehlt aber der Ausweg; sämtliche Pfeile sind auf *R* zu gerichtet und so erstarrt dort die Lösung schließlich zur trockenen Mischung von $SO_4Mg \cdot 6H_2O$, Karnallit und Magnesiumchlorid. Es handelt sich hier also um den „Kristallisationsendpunkt“, auf den sämtliche Lösungen, welche die Chloride und Sulfate von Kalium und Magnesium enthalten, beim Einengen bei 25° hinauslaufen. Solches geht auch aus einer Überlegung der Zusammensetzung der betreffenden Lösungen hervor: nur in *R* ist dieselbe derart, daß sie als Summe der drei dort zusammenstoßenden Salze und Wasser, also als eine „kongruent gesättigte Lösung“ im Sinne Meyerhoffers[1] aufgefaßt werden kann:

$$1000H_2O\ 2K_2Cl_2\ 12MgSO_4\ 99MgCl_2 = 4MgKCl_3 \cdot 6H_2O + 95MgCl_2 \cdot 6H_2O + 12MgSO_4 \cdot 6H_2O + 334H_2O,$$

was weder in *Q*, *P*, *N* noch *M* der Fall ist.

[1] Sitzungsber. der Akademie der Wiss. in Wien, **104**, II, 849.

III. Feststellung des quantitativen Kristallisationsvorganges.

Handelt es sich um die Frage nach der ausgeschiedenen Salzmenge bei Kenntnis der ursprünglichen Zusammensetzung, so weist, nachdem im obigen bestimmt ist, welche Salze zu erwarten sind, eine Gleichung deren bzw. Mengen aus, falls man in einem der Punkte M, N, P, Q, R, für die die Zusammensetzung der Lösung bekannt ist, anlangt. Diese Berechnung sei anschließend für einige bestimmte Kristallisationsversuche gegeben und dann in vollem Umfange durchgeführt.

A. Erster Kristallisationsversuch.

(Von O, molekulare Mengen K_2SO_4 und $MgCl_2$, bis M. Ausscheidung von K_2SO_4, Schönit und Chlorkalium.)

Molekulare Mengen K_2SO_4 (174gr.3) und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (203gr.4) werden genommen, entsprechend also O_1 in Fig. 7; wie erwartet, scheidet sich zuerst Kaliumsulfat aus. Man geht also der Linie O_1D_1 entlang und überschreitet die Schönitgrenze F_1M_1; tatsächlich trat Schönit als zweites Salz auf, und die Kaliumsulfatausscheidung kommt zum Abschluß, oder vielmehr das schon ausgeschiedene Sulfat wird zum Teil aufgezehrt, bis in M_1 Chlorkalium auftritt. Als diese Ausscheidung eben eingetreten war, wurden das noch übrige K_2SO_4 und der gebildete Schönit aufgehoben und analysiert; es ergab sich:

$$25^{gr}\ K_2SO_4 \text{ und } 120^{gr}\ K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O.$$

Die Berechnung verlangt, da in M die Lösung der Zusammensetzung $1000H_2O$ $25Cl_2K_2$ $11SO_4Mg$ $21Cl_2Mg$ entspricht:

$$K_2SO_4 + MgCl_2 + aH_2O = xK_2SO_4 + yK_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$$
$$+ \omega(1000H_2O\ 25Cl_2K_2\ 11SO_4Mg\ 21Cl_2Mg),$$

also:

$$\text{für } Cl_2 \quad 1 = 46\,\omega \text{ oder } \omega = {}^1/_{46}$$
$$\text{,, } Mg \quad 1 = y + 32\,\omega \text{ also } y = {}^7/_{23}$$
$$\text{,, } K_2 \quad 1 = x + y + 25\,\omega \text{ also } x = {}^7/_{46},$$

demnach:

berechnet K_2SO_4 $174.3x = 174.3\,{}^7/_{46} = 26^{gr}.5$ (25 gef.)

,, $K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$ $402.8y = 402.8\,{}^7/_{23} = 122^{gr}.6$ (120 gef.).

B. Zweiter Kristallisationsversuch.

(Von M, Ausscheidung von K_2SO_4, Schönit und Chlorkalium, bis N, Ausscheidung von Schönit, Chlorkalium und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.)

Beim weiteren Einengen, immer im Thermostaten bei 25°, geht man jetzt der Kristallisationsbahn MN entlang, und entsprechend findet auch Aus-

4*

scheidung von Schönit und Kaliumchlorid statt, bis sich die Ankunft bei *N* durch das Auftreten von Magnesiumsulfat zeigt. Die aufgehobenen Kristallmengen, gewogen und analysiert, ergaben sich jetzt zu:

$$20^{gr}\ K_2Mg(SO_4)_26H_2O \text{ und } 58^{gr}\ KCl;$$

die Berechnung ergibt:

$$K_2SO_4 + MgCl_2 - {}^7/_{46}K_2SO_4 - {}^7/_{23}K_2Mg(SO_4)_26H_2O + 6H_2O =$$
$$xK_2Cl_2 + yK_2Mg(SO_4)_26H_2O + \omega(1000H_2O\ 9K_2Cl_2\ 16SO_4Mg\ 55MgCl_2),$$

also:

$$\text{für Mg}\quad {}^{16}/_{23} = y + 71\omega$$
$$\text{,,}\quad SO_4\quad {}^{11}/_{46} = 2y + 16\omega,$$

woraus:

$$\omega = \frac{53}{126.46} \text{ und } y = \frac{269}{126.46}$$

$$\text{für } Cl_2\quad 1 = x + 64\omega,$$

woraus:

$$x = \frac{601}{23.63}.$$

Demnach:

$$\text{berechnet KCl}\ \frac{601}{23.63}\ 149.2 = 61^{gr}.9\ (58 \text{ gef.})$$

$$\text{,,}\quad K_2Mg(SO_4)_26H_2O\ \frac{269}{126.46}\ 402.8 = 18^{gr}.8\ (20 \text{ gef.}).$$

Die Übereinstimmung ist also in beider Fällen eine befriedigende.

C. Dritter Kristallisationsversuch.

(Ausscheidung von $MgSO_2 . 7H_2O$ und $MgCl_2 . 6H_2O$; Feststellung der Karnallitchlorkaliumgrenze.)

Nachdem der Ausscheidung von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ diejenige von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ nachgefolgt war, ließ sich die Unsicherheit beseitigen, welche noch in der Löwenherzschen Arbeit in bezug auf die Zusammensetzung der an $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Karnallit und Chlorkalium gesättigten Lösung vorlag. Nach seinen eigenen Angaben[1] waren die Resultate wesentlich verschieden, falls zur Darstellung der Lösung im voraus über 24° erhitzt wurde oder nicht. Im ersten Fall wurde eine Zusammensetzung entsprechend:

$$1000H_2O\ 2K_2Cl_2\ 12MgSO_4\ 98MgCl_2$$

festgestellt, im zweiten dagegen:

$$1000H_2O\ 8K_2Cl_2\ 15MgSO_4\ 66MgCl_2.$$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, **23**, 95.

Die Wiederholung zeigte uns Abweichungen in ganz demselben Sinne, wonach also durch vorheriges Erhitzen die Chlormagnesiummenge in der Lösung auf Kosten des Chlorkaliumbetrages ansteigt.

Um über diesen Punkt völlig im klaren zu sein, wurde das Verfahren der quantitativen Kristallisation mit der Bestimmung der Löslichkeit verknüpft.

Es wurde also eine Lösung dargestellt, welche der Zusammensetzung bei Punkt *N* (Sättigung an ClK, $MgK_2(SO_4)_2 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) entspricht, also auf $1000 H_2O$:

$$9 Cl_2K_2\ 16 MgSO_4\ 55 MgCl_2 = 9 SO_4K_2\ 7 MgSO_4\ 64 MgCl_2$$

und die folgenden Substanzmengen in Grammolekülen enthielt:

$$0.101 SO_4K_2\ 0.0786 MgSO_4\ 0.719 MgCl_2.$$

Beim Einengen bei 25° wurde, entsprechend der vorigen Beobachtung, etwas $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ausgeschieden, bis Punkt *P* (Sättigung an ClK, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$) erreicht war; dann folgte, immer neben Chlorkaliumausscheidung, Bildung von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ unter Aufzehrung des $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, und die Kristallisation wurde unterbrochen beim ersten Auftreten von Karnallit in Punkt *Q* (Sättigung an $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, ClK und Karnallit). Die Analyse ergab für die Ausscheidung:

$$8^{gr}.5 \text{ Chlorkalium und } 14^{gr} MgSO_4 \cdot 6H_2O.$$

Gegenüber der früher erhaltenen Übereinstimmung zwischen Kristallisationsbefund und Zusammensetzung der Lösung zeigt sich hier, daß die oben zuerst erwähnte Zusammensetzung bei Punkt *Q*:

$$1000 H_2O\ 2 K_2Cl_2\ 12 MgSO_4\ 98 MgCl_2$$

unrichtig ist.

Die auszukristallisierenden Mengen lassen sich, auf Grund dieser Zusammensetzung, aus der folgenden Gleichung berechnen:

$$0.101 SO_4K_2\ 0.0786 MgSO_4\ 0.719 MgCl_2 a H_2O = x K_2Cl_2 + y MgSO_4 \cdot 6H_2O + \omega (1000 H_2O\ 2 K_2Cl_2\ 12 MgSO_4\ 98 MgCl_2)$$

also:

$$\text{für } K_2\ 0.101 = x + 2\omega$$
$$\text{,, } Cl_2\ 0.719 = x + 100\omega,$$

woraus

$$\omega = \frac{0.309}{49} \text{ und } x = \frac{4.331}{49}$$
$$\text{für } SO_4\ 0.1796 = y + 12\omega,$$

woraus

$$y = \frac{5.0924}{49},$$

demnach:

$$\text{berechnet } KCl \frac{4.331}{49} 149.2 = 13^{gr}.2 \text{ (8.5 gefunden)}$$

$$\text{,, } \quad SO_4Mg \cdot 6H_2O \frac{5.0924}{49} 228.5 = 23^{gr}.8 \text{ (14 gefunden);}$$

das Resultat ist also unzweideutig, und so ist die Bestimmung der Zusammensetzung einer bei 25° an ClK, $MgSO_4$ $6H_2O$ und $KCl_3Mg \cdot 6H_2O$ gesättigten Lösung neu aufgenommen worden.

Zuerst wurde die eben erhaltene Mutterlauge, worin also in Thermostaten bei 25° sich neben ClK und $SO_4Mg \cdot 6H_2O$ ein Anfang von Karnallitbildung zeigte, analysiert mit dem Resultate:

$$1000H_2O \; 4.59K_2Cl_2 \; 13.44MgSO_4 \; 69.11MgCl_2.$$

Diese Flüssigkeit wurde dann im Apparat zur Löslichkeitsbestimmung bei 25° während zwei Stunden mit frischen Mengen

$$ClK, \; MgSO_4 \cdot 6H_2O \text{ und } KCl_3Mg \cdot 6H_2O$$

gerührt und zeigte jetzt die Zusammensetzung:

$$1000H_2O \; 4.7K_2Cl_2 \; 13.76MgSO_4 \; 70.4MgCl_2,$$

welche sich nach weiterem zweistündigen Rühren kaum geändert hatte:

$$1000H_2O \; 4.74K_2Cl_2 \; 13.69MgSO_4 \; 68.96MgCl_2.$$

Diese Bestimmungen entsprechen sehr annähernd dem Befunde von Löwenherz bei seiner zweiten Methode ohne vorheriges Erhitzen. Sie stimmen auch, wie zu erwarten, mit dem Ergebnis der Kristallisationsversuche bis auf einige Zehntelgramm überein.

Nachdem diese Unsicherheit in den Löwenherzschen Daten beseitigt war, erschien es wünschenswert, die Ursachen zu erforschen, welche bei der Löslichkeitsbestimmung im erwähnten Fall eine so große Differenz bewirkt, je nachdem im voraus über 25° erwärmt wird oder nicht. Es könnten ja dadurch bei anderen, im vorigen nicht kontrollierten Bestimmungen von Löwenherz ähnliche Abweichungen verursacht sein. Völlige Aufklärung brachten in dieser Hinsicht eine Reihe von später zu erwähnenden, mit Dr. F. G. Donnan durchgeführten Tensionsbestimmungen, welche zeigten, daß eine ähnliche Erscheinung wie beim Karnallit-, Chlorkalium-, Magnesiumsulfatgemisch auch bei der Mischung von Karnallit und Chlorkalium allein

auftritt. Auch dort fällt beim vorherigen Erwärmen über 25° der Magnesium- auf Kosten des Kaliumgehalts viel zu hoch aus. Es wurde z. B. gefunden:

$$1000H_2O\ 98MgCl_2\ 0.3K_2Cl_2.$$

Beim Rühren dieser Lösung mit Karnallit und überschüssigem Chlorkalium tritt eine Zunahme des Chlorkaliumgehalts auf Kosten der Magnesiumchloridmenge ein, jedoch stellt sich durchaus nicht auf einmal die richtige Zusammensetzung ein, was wohl davon herrührt, daß das Chlorkalium durch eine sich darauf bildende Kruste von Karnallit der weiteren Berührung mit der Lösung entzogen wird. Wir haben deshalb auch hier das kombinierte Verfahren angewandt, das bei etwas verwickelteren Fällen Vorteil gewährt, indem zunächst durch systematisches Auskristallisieren im Thermostaten die Lösung diejenigen Körper ausscheidet, an denen Sättigung verlangt wird, und die Lösung sich also in sichtbarer Berührung mit den gewünschten Bodenkörpern befindet. Eine soviel Chlorkalium enthaltende Magnesiumchloridlösung, daß Einengen zunächst Chlorkaliumausscheidung bewirkt, führt dabei zum Ziel. Sobald der Chlorkaliumausscheidung das Auftreten von Karnallit folgt, hat die Flüssigkeit, wie die Analyse zeigte, schon die richtige Zusammensetzung. Dieselbe wurde dann zur Löslichkeitsbestimmung bei 25° mit Chlorkalium und Karnallit während 20 Stunden gerührt und zeigte dann die Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ 72.66MgCl_2\ 5.76K_2Cl_2.$$

Nach nochmaligem zwanzigstündigem Rühren mit neuen Salzmengen ergab sich:

$$1000H_2O\ 72.69MgCl_2\ 5.75K_2Cl_2.$$

D. Zusammenfassender Überblick über den quantitativen Kristallisationsgang.

Nachdem also die wesentlichen qualitativen und quantitativen Kristallisationsverhältnisse an Hand der Löwenherzschen Arbeit durchgeführt waren (es wurde auch der Kristallisationsendpunkt, das Eintrocknen der Lösung unter gleichzeitiger Ausscheidung von Magnesiumchlorid, Karnallit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ beobachtet) und eine Unsicherheit daraus entfernt werden konnte, sei in folgender Tabelle der Überblick gegeben über die Gesamtausscheidung, welche sich erwarten läßt, falls bei 25° eine Lösung eintrocknet, welche dem Mittelpunkt der Fig. 7, *O*, entspricht und also Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat in molekularem Verhältnis enthält, unter Annahme immerhin, daß die Ausscheidungen allmählich aus der Lösung entfernt, oder vor nachträglichem Aufzehren durch die Lösung geschützt werden.

	Die Lösung enthält:	Ausscheidung
O	$1 K_2SO_4 + 1 MgCl_2 =$ $= 0.696(K_2SO_4 + MgCl_2) + 0.304(MgSO_4 + K_2Cl_2)$	$0.152 K_2SO_4$ $0.304 K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$
M	$0.24 K_2SO_4$ $0.696 MgCl_2$ $0.304 K_2Cl_2 =$ $= 0.129 K_2SO_4$ $0.585 MgCl_2$ $0.415 K_2Cl_2$ $0.111 MgSO_4$	$0.415 K_2Cl_2$ $0.047 K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$
N	$0.082 K_2SO_4$ $0.585 MgCl_2$ $0.064 MgSO_4 =$ $= 0.065 K_2SO_4$ $0.017 K_2Cl_2$ $0.568 MgCl_2$ $0.081 MgSO_4$	$0.017 K_2Cl_2$ $0.024 MgSO_4 \cdot 7H_2O$
P	$0.065 K_2SO_4$ $0.568 MgCl_2$ $0.057 MgSO_4 =$ $= 0.032 K_2SO_4$ $0.033 K_2Cl_2$ $0.535 MgCl_2$ $0.09 MgSO_4$	$0.033 K_2Cl_2$ $0.025 MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Q	$0.032 K_2SO_4$ $0.535 MgCl_2$ $0.065 MgSO_4$ $= 0.0228 K_2Cl_2$ $0.0092 K_2SO_4$ $0.0878 MgSO_4$ $0.5122 MgCl_2$	$0.0414 MgSO_4 \cdot 6H_2O$ $0.0456 MgKCl_3 \cdot 6H_2O$
R	$0.0092 K_2SO_4$ $0.4666 MgCl_2$ $0.0464 MgSO_4 =$ $= 0.0092 K_2Cl_2$ $0.4574 MgCl_2$ $0.0556 MgSO_4$	$0.0556 MgSO_4 \cdot 6H_2O$ $0.0184 MgKCl_3 \cdot 6H_2O$ $0.439 MgCl_2 \cdot 6H_2O$
		$\Sigma K_2 = 1$ $\Sigma Mg = 1$ $\Sigma SO_4 = 1$ $\Sigma Cl_2 = 1$

Wir haben schließlich Herrn D. Bader zu danken für die wertvolle Unterstützung bei den vielen obiger Arbeit zugrunde liegenden analytischen Daten und Löslichkeitsbestimmungen.

VI. Die Maximaltensionen der gesättigten Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25°.

Nachdem durch eine frühere Untersuchung[1] der Kristallisationsgang bei den im obigen Titel bezeichneten Lösungen festgestellt wurde, sind im nachfolgenden die Tensionen der dabei eine Rolle spielenden Mutterlaugen bestimmt. Offenbar muß diese Tension mit dem Kristallisationsgang eng zusammenhängen, da letzterer immer so vor sich gehen wird, daß die Maximaltension abnimmt oder, im Grenzfall, konstant bleibt. Andererseits aber bedingt diese Tension, wie sich später zeigen wird, die Nichtbildung oder Neubildung von Salzen, wie Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$), Kaliastrakanit oder Leonit[2] ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$) und Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), welche bei 25° noch nicht auftreten, wiewohl die für deren Bildung notwendigen Bestandteile vorhanden sind. Daß schließlich die betreffenden Tensionen speziell, wenn auch das Mitvorhandensein des Chlornatriums später berücksichtigt wird, in Zusammenhang mit dem bei der Bildung der Salzlager obwaltenden atmosphärischen Feuchtigkeitszustand stehen kann, sei als vorläufige Bemerkung hinzugefügt.

Der benutzte Apparat und die angewandte Meßmethode.

Die Tensionen wurden gemessen in einem Apparat, der im wesentlichen einem Bremer-Froweinschen Differentialtensimeter[3] entspricht, dahin abgeändert, daß mehrere Tensionen gleichzeitig bestimmt und verglichen werden konnten. Die kleinen Gefäße *a* der Fig. 8, etwa $2^1/_2$ cm im Durchmesser, enthalten die gesättigten Lösungen, dargestellt durch Anfeuchten von etwa 3 gr der betreffenden Salze oder Salzmischung mit 0,4 cc der schon im voraus dargestellten nahezu gesättigten Lösung, entsprechend den Ergebnissen der früheren Abhandlung[4]. Die größeren Kugeln *b* dienen zur Aufnahme der Meßflüssigkeit

[1] Seite 41.

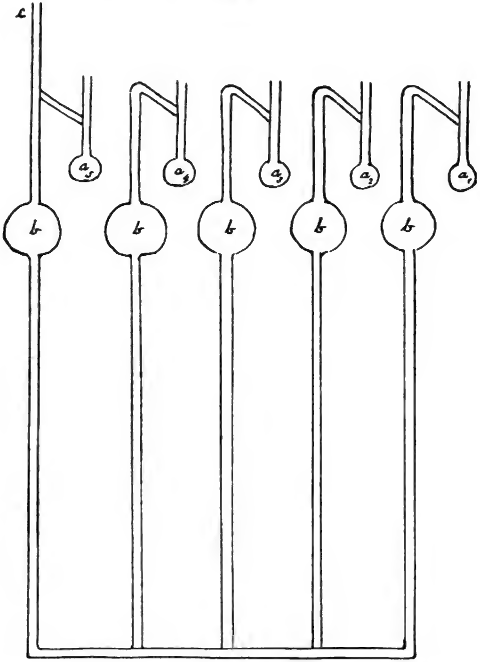
[2] Tenne, Zeitsch. d. deutsch. geolog. Ges. 1896, 632.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie, **1**, 10, 424. van 't Hoff, Spaltung und Bildung von Doppelsalzen. Engelmann 1897. 45.

[4] Seite 41.

(gereinigten Rüböls), wenn der Apparat in horizontaler Lage evakuiert wird. Dieses Rüböl wird nach Erhitzen auf etwa 110° warm und trocken durch *c*

Fig. 8.



hineingebracht, zu etwa ein Drittel der Höhe bis *b*; dann wird bei *c* abgeschmolzen. Die Kugel a_5 wird mit Schwefelsäure beschickt, die (vier) gesättigten Lösungen kommen in die übrigen Kugeln a_4 bis a_1, wobei es vorteilhaft ist, die Reihenfolge so zu wählen, daß voraussichtlich die Tension von links nach rechts an-

steigt. Beim Evakuieren wird dann der Apparat zunächst in horizontaler Lage festgehalten, wobei Kugel a_1, aus welcher sich der Wasserdampf mit der größten Maximaltension entwickelt, zuerst luftleer wird. Dann wird der Apparat durch die freigelassene (durch Schliff vermittelte) Drehung um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 8 in einen Stand gebracht, in welchem das aus b abfließende Rüböl a_1 von a_2 trennt; nach nunmehriger Evakuierung von a_2 erfolgt weiteres Drehen, damit a_2 von a_3 getrennt wird usw. Schließlich wurde von der Luftpumpe abgeschmolzen. Der Apparat wird in einem größeren Wasserbad (mit Rührer und Regulator[1]) in genau vertikaler Stellung auf 25° erwärmt bis zur konstanten Einstellung des Ölniveaus (nach etwa einer Stunde), während eine hinter demselben angebrachte, in Millimeter geteilte Milchglasskala die Ablesung erlaubt. Vor oder nach Messung ist dann noch die Bestimmung der sogenannten Luftkorrektur notwendig, wozu sämtliche Kugeln a in Äther und Kohlensäure abgekühlt werden bis zur völligen Kondensation des Wasserdampfes, während dann der zurückgebliebene Druck als Luftdruck von der bei 25° bestimmten Tension in Abzug kommt.

Versuchsergebnisse.

Die untersuchten gesättigten Lösungen waren die Hauptlösungen, deren Zusammensetzung durch die frühere Untersuchung gegeben war und die also in horizontaler Projektion den Punkten A_1 bis R_1 der Fig. 1 Tafel 3 entsprechen, worin die auf 1000 Molekülen vorhandene Molekülzahl K_2Cl_2, K_2SO_4, $MgSO_4$ und $MgCl_2$ nach bzw. A_1, B_1, C_1 und D_1 aufgetragen ist und die Felder Sättigung an je einem Salz vorstellen:

$A_1E_1M_1N_1P_1Q_1L_1$	Sättigung	an	Chlorkalium,
$L_1Q_1R_1K_1$	„	„	Karnallit ($MgCl_3K \cdot 6H_2O$),
$K_1R_1J_1D_1$	„	„	Chlormagnesium,
$J_1R_1Q_1P_1H_1$	„	„	Magnesiumsulfathexahydrat,
$H_1P_1N_1G_1C_1$	„	„	„ hepta „ ,
$G_1N_1M_1F_1$	„	„	Schönit ($MgK_2(SO_4)_26H_2O$),
$F_1M_1E_1B_1$	„	„	Kaliumsulfat.

In der nachstehenden Tabelle ist der Druck zunächst in Millimetern Rüböl bei 25°, dann (aus dem spezifischen Gewicht $d_4^{25} = 0.9092$ berechnet) in Millimetern Quecksilber bei 0° ($d_4^0 = 13.5936$) gegeben (Karnallit ist als Karn., Schönit als Sch. bezeichnet):

[1] van 't Hoff, Spaltung und Bildung von Doppelsalzen S. 47.

	Salzmoleküle auf $1000 H_2O$				Druck in Millimetern		
					Öl		
	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$	App. I	App. II	Hg
1. Sättigung an einem Salze.							
A. ClK	44				287.5	287	19.2
B. SO_4K_2		12			331.5	331	22.2
C. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$			58		309	314.5	20.9
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$				108	114.4	114.5	7.7
2. Sättigung an zwei Salzen.							
E. ClK, K_2SO_4	42	$1^1/_2$			286.7	283	19
F. K_2SO_4, Sch.		16	22		321.8	324	21.6
G. Sch., $MgSO_4 \cdot 7H_2O$		14	38		304.5	304.9	20.4
H. $SO_4Mg \cdot 7H_2O$, $SO_4Mg \cdot 6H_2O$			15	73			(12)
I. $SO_4Mg \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$			14	104	110.3	113.9	7.5
K. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karn.	1			105	113.9	113.3	7.6
L. Karn., ClK	$5^1/_2$			$72^1/_2$	187.6	191	12.7
3. Sättigung an drei Salzen.							
M. ClK, SO_4K_2, Sch.	25		11	21	268.5	268.7	18
N. ClK, Sch., $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	9		16	55	206	202.5	13.7
P. ClK, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	8		15	62	182.5	177.9	12
Q. ClK, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Karn.	$4^1/_2$		$13^1/_2$	70	178	179	11.9
R. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Karn., $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2		12	99	107.1	110.6	7.3

Beziehung zwischen Tensionen und Kristallisationsgang.

Die Beziehung zwischen Tensionen und Kristallisationsgang stellt sich übersichtlich dar durch die vertikale Projektion, welche die obere Hälfte der Fig. 1 Tafel 3 bildet. Die horizontale Projektion, welche von A_1 bis R_1 die Hauptlösungen angibt, ist dabei derart benutzt, daß z. B. die Maximaltension ($19^{mm}.2$Hg) der A_1 entsprechenden, also der an Kaliumchlorid gesättigten Lösung, vertikal oberhalb XY aufgetragen ist, indem A_2a der Tension ($19^{mm}.2$) proportional ist, nur ist zur Raumersparnis der Tensionswert immer um 5^{mm} verkleinert, was den Wert der Abbildung für unseren Zweck nicht beeinträchtigt. Der Kristallisationsgang am Rande der Figur (bei Anwesenheit zweier Salze mit gemeinsamem Ion) ist nun dadurch bedingt, daß als Endpunkt der tiefstgelegene Ort erreicht wird, also:

auf A_2D_2 (Kalium und Magnesiumchlorid) K_2, Sättigung an Chlormagnesium und Karnallit;

auf D_2C_2 (Magnesiumchlorid und -sulfat) J_2, Sättigung an Chlormagnesium und Magnesiumsulfathexahydrat;

auf C_2B_2 (Magnesium und Kaliumsulfat) G_2, Sättigung an Magnesiumsulfat und Schönit;

auf B_2A_2 (Kaliumsulfat und -chlorid) E_2, Sättigung an Kaliumsulfat und -chlorid.

Von diesen vier tiefstgelegenen Orten K_2, J_2, G_2 und E_2 gehen dann immer abwärts die vier sogenannten Kristallisationsbahnen, welche gleichzeitiger Ausscheidung zweier Salze entsprechen, und alle fallen zusammen im tiefstgelegenen Kristallisationsendpunkt R_2, wo die Tension die kleinstmöglichste ist und zu gleichzeitiger Ausscheidung der drei Salze, Chlormagnesium, Karnallit und Magnesiumsulfathexahydrat bis zum gänzlichen Eintrocknen führt.

Schließlich sei der auch theoretisch beweisbare Satz betont, der im obigen manche Anwendung findet, daß die Tension durch hinzutretende Sättigung an einem neuen Salze sinkt oder, im Grenzfall, gleich bleibt. Von ersterem sind zahllose Fälle durch die Untersuchung geprüft, wie z. B. die an ClK und K_2SO_4 gesättigte Lösung eine kleinere Tension aufweist (19^{mm}Hg) als diejenige, welche an ClK ($19^{mm}.2$) und K_2SO_4 ($22^{mm}.2$) allein gesättigt ist. Aber auch der Grenzfall ist in den obigen Daten vertreten, und zwar hat die an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ gesättigte Lösung (*H*) eine Tension (12^{mm} Hg), die nicht kleiner wird und werden kann[1], falls die Lösung auch noch an Chlorkalium gesättigt ist (*P*). Sogar auch ohne Lösung bedingt die gleichzeitige Anwesenheit von beiden Hydraten des Magnesiumsulfats eine für jede Temperatur bestimmte Tension, die von Frowein[2] als Kristallwassertension ($11^{mm}.5$ bei 25°) in ziemlicher Übereinstimmung mit unserem Ergebnis gefunden wurde.

Wir haben schließlich Herrn van der Hoop zu danken für die Anfertigung des zur Konstanthaltung der Temperatur notwendigen Rührwerkes.

[1] Siehe auch Bancroft, Phase-rule. Journ. of Physic. Chem. Ithaca. New-York 1897, S. 247.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie. **1**, 5.

VII. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°.

Qualitativer Teil: 1. Thenardit, Glaserit und Sulphohalit.

Die jetzt mitzuteilenden Resultate bilden den Abschluß der bei 25° für unsere Zwecke durchzuführenden Bestimmungen von Löslichkeit und Kristallisationsgang, da die weiteren nicht im Titel genannten Salze des Meereswassers, in erster Linie die Kalksalze, durch die geringe Löslichkeit des Kalziumsulfats, auf die bei Sättigung an den oben bezeichneten Verbindungen obwaltenden Konzentrationen keinen wesentlichen Einfluß ausüben.

Der Einblick in diese Resultate wird wohl am leichtesten erhalten, falls zunächst die qualitative Seite des Problems berücksichtigt wird, und also einerseits die Körper zusammengestellt werden, die bei Vorhandensein der im Titel bezeichneten Salze bei 25° auftreten, und andererseits die Reihenfolge, in der sie sich beim Auskristallisieren ausscheiden. Die quantitativen Ergebnisse beziehen sich dann auf die Konzentrationen der in Betracht kommenden Lösungen und die Mengen der kristallinischen Ausscheidungen. Eine sehr wesentliche Vereinfachung wird hierbei durch Einschränkung der Untersuchung auf diejenigen Fälle erzielt, in denen Sättigung an Chlornatrium vorliegt, was den bei der Bildung der natürlichen Salzlager obwaltenden Verhältnissen wohl durchwegs entspricht.

I. Zusammenstellung der bei 25° auftretenden Verbindungen.

Nehmen wir bei dieser Zusammenstellung, bei der also Steinsalz (ClNa) in erster Linie anzuführen ist, als Grundlage die nach einer früheren Abhandlung[1] bei 25° auftretenden Salze, falls nur Kalium und Magnesium als Chloride und Sulfate und noch nicht Natriumverbindungen vorhanden sind:

1. Natriumchlorid	$NaCl$	Steinsalz
2. Kaliumchlorid	KCl	Sylvin
3. Kaliummagnesiumchlorid	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$	Karnallit
4. Magnesiumchlorid	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Bischoffit

[1] Seite 41.

5.	Magnesiumsulfathexahydrat	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	—
6.	Magnesiumsulfatheptahydrat	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Reichardtit
7.	Magnesiumkaliumsulfat	$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Schönit

Das früher mitaufgenommene Kaliumsulfat fällt in dieser Tabelle fort, da bei Sättigung an Chlornatrium Bildung dieses Salzes, wenigstens bei 25°, ausgeschlossen ist, indem statt desselben ein unter Chlorkaliumbildung entstandenes Doppelsalz auftritt:

8.	Kaliumnatriumsulfat	$K_3Na(SO_4)_2$	Glaserit.

Es treten dann zwei bis dahin unbekannte Hydrate von Magnesiumsulfat hinzu, welche aus dem Hexahydrat unter Wasserabspaltung bei steigendem Magnesiumchloridgehalt der Lösung entstehen:

9.	Magnesiumsulfatpentahydrat	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	—
10.	Magnesiumsulfattetrahydrat	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	—

Eine weitere Entwässerung, etwa bis zum Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) wurde bei 25° auch unter Einfluß der stärkst gesättigten Lösung im Kristallisationsendpunkt nicht beobachtet. Ebenso fehlen noch Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$), Leonit ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$) und Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$). Dagegen treten zwei Natriumverbindungen neu hinzu:

11.	Natriumsulfat	Na_2SO_4	Thenardit
12.	Natriummagnesiumsulfat	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Astrakanit

Von den sonst noch möglichen und bekannten Verbindungen sind Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) und Löweit ($MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$) ausgeschlossen, da bei Sättigung an Chlornatrium ersteres nur unterhalb 25°, letzteres nur oberhalb 25° auftreten kann, während ein als Sulphohalit beschriebenes Doppelsalz ($2NaCl \cdot 3Na_2SO_4$) nach unseren Erfahrungen nicht existiert.

II. Krystallisationsgang bei 25°.

Nehmen wir auch hier als Grundlage die nach einer früheren Abhandlung[1] bei 25° ohne Anwesenheit von Natriumverbindungen obwaltenden Verhältnisse. Dieselben kommen darauf hinaus, daß es vier ein einziges Salz enthaltende und daran gesättigte Lösungen gibt, und zwar mit Sättigung an:

1. Magnesiumchlorid, 2. Kaliumchlordi, 3. Kaliumsulfat und 4. Magnesiumsulfat.

[1] Seite 48.

Jede der vier Gruppen von zwischenliegenden Lösungen, welche nur zwei Salze enthalten, z. B. Magnesium- und Kaliumchlorid, führt beim Einengen zu einer und derselben an zwei Salzen gesättigten Lösung, und zwar in:

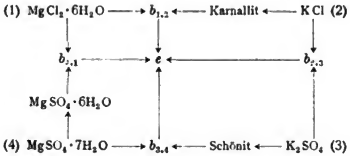
$b_{1\cdot 2}$ an Magnesiumchlorid und Karnallit,

$b_{2\cdot 3}$ „ Kaliumchlorid und Kaliumsulfat,

$b_{3\cdot 4}$ „ Magnesiumsulfatheptahydrat und Schönit,

$b_{4\cdot 1}$ „ Magnesiumsulfathexahydrat und Magnesiumchlorid.

Von diesen vier Punkten *b* gehen die, falls die Lösung sämtliche mögliche Salze enthält, nach früherem eine Hauptrolle spielenden „Kristallisationsbahnen *c*" aus, welche unter gleichzeitiger Ausscheidung von einem jedesmaligen Salzpaar zum selben „Kristallisationsendpunkt" führen, wo die Lösung unter Ausscheidung von drei Salzen, Magnesiumchlorid, Karnallit und Magnesiumsulfathexahydrat erstarrt. Einen Überblick der obwaltenden Verhältnisse bietet dementsprechend die nachstehende Zusammenstellung:



Bei Sättigung an Chlornatrium gestaltet sich das ganze Bild entsprechend, aber einfacher. Diese sehr willkommene Vereinfachung ist zwei Umständen zuzuschreiben. Einerseits bildet Chlornatrium mit keinem der in Betracht kommenden gleichionigen Salze, also Chlorkalium, Chlormagnesium und Natriumsulfat, ein Doppelsalz. Andererseits bildet es mit keinem der sonst in Betracht kommenden Salze eine einfache nur dieses und Chlornatrium enthaltende und daran gesättigte Lösung: bei Anwesenheit von Chlornatrium veranlaßt z. B. Zusatz von Magnesiumsulfat, bevor daran Sättigung erreicht ist, Astrakanitbildung, unter Übergang von Magnesiumchlorid in die Lösung; bei Zusatz von Kaliumsulfat erfolgt, ebenfalls bevor Sättigung daran erreicht ist, Bildung von Glaserit unter Übergang von Kaliumchlorid in die Lösung usw. Die bei Sättigung an Chlornatrium obwaltenden Verhältnisse kommen durch diese vereinfachenden Momente darauf hinaus, daß es sich um drei an je einem Salz gesättigte Lösungen handelt und drei zwischenliegende „Kristallisationsbahnen", die im „Kristallisationsendpunkt" zusammentreffen.

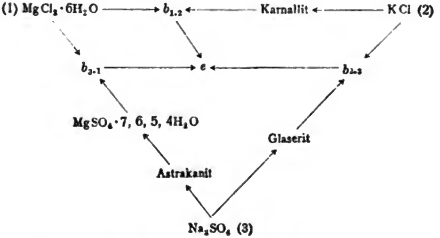
Die neben Chlornatrium nur ein einziges Salz enthaltenden Lösungen, welche daran sowie an Chlornatrium gesättigt sind, beziehen sich auf Sättigung an:

1. Magnesiumchlorid, 2. Kaliumchlorid und 3. Natriumsulfat.

Jede der drei Gruppen von zwischenliegenden Lösungen, welche neben Natrium bzw. nur Chloride enthalten, also frei von Sulfaten oder von Magnesium oder von Kalium sind, führt beim Einengen zu einer und derselben an Chlornatrium und zwei anderen Salzen gesättigten Lösung, und zwar in:

$b_{1\cdot 2}$ an Magnesiumchlorid und Karnallit,
$b_{2\cdot 3}$ „ Kaliumchlorid und Glasreit,
$b_{3\cdot 1}$ „ Magnesiumsulfattetrahydrat und Magnesiumchlorid.

Von diesen drei Punkten b gehen, falls die Lösung sämtliche mögliche Salze enthält, die „Kristallisationsbahnen" aus, welche unter gleichzeitiger Ausscheidung von Chlornatrium und eines jedesmaligen Salzpaares zum selben „Kristallisationsendpunkt" führen, wo die Lösung unter Ausscheidung von Chlornatrium, Magnesiumchlorid, Karnallit und Magnesiumsulfattetrahydrat erstarrt. Den dementsprechenden Überblick bietet die nachstehende Zusammenstellung:



Nachdem hiermit die Hauptzüge gegeben sind, sei das zu deren Feststellung gesammelte Detail vorgeführt, und zwar zunächst dasjenige, welches sich auf das Auftreten von Thenardit, Glaserit und Sulphohalit bei unserer Untersuchung bezieht.

III. A. Thenardit. Abwesenheit des Glaubersalzes bei Sättigung an Chlornatrium bei 25°.

Die Temperatur von 32°,6, bei der Glaubersalz ($SO_4Na_2 \cdot 10H_2O$) unter Wasserabspaltung sein Anhydrid bzw. Thenardit bildet, wird bekanntlich durch

Zusatz von löslichen Fremdkörpern wie ein Schmelzpunkt herabgedrückt. Bei Zusatz von Chlornatrium beträgt diese Erniedrigung nach einer früheren annähernden Bestimmung[1] fast 20°, was der Beobachtung von Retgers[2] entspricht, daß aus chlornatriumhaltigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Natriumsulfat sich anhydrisch, also als Thenardit, ausscheidet. Zwecks dieser Untersuchung wurde die untere Temperaturgrenze, um die es sich bei Anwesenheit von Kochsalz im Überschuß handelt, von Meyerhoffer und Saunders bestimmt, wozu sich der Beckmannsche Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung vorzüglich eignet, speziell falls man den äußeren Mantel des Doppelgefäßes mit einer halbgeschmolzenen Mischung von Glaubersalz und Chlornatrium im Überschuß umgibt. Selbstverständlich muß dabei die Temperatur des Arbeitsraumes unterhalb der zu bestimmenden gelegen sein. Letztere stellt sich dann bei 17°9 als Maximum in der erstarrenden Salzmischung ein. Damit steht fest, daß bei Sättigung an Kochsalz Natriumsulfat bei 25° nur als Thenardit auftreten kann und also Glaubersalz bei unseren Bestimmungen keine Rolle spielt.

III. B. Glaserit. Abwesenheit des Kaliumsulfats bei Sättigung an Chlornatrium bei 25°.

Das Auftreten von Glaserit[3] $K_3Na(SO_4)_2$ statt Kaliumsulfat in den Salzlagern hängt bekanntlich mit der vorherrschenden Anwesenheit von Chlornatrium zusammen und durch systematische bei 25° angestellte Kristallisationsversuche haben wir feststellen können, daß Sättigung an Chlornatrium das Auftreten von Kaliumsulfat vollständig ausschließt.

Der Versuch wurde auf zwei Wegen durchgeführt:

Einerseits wurde von einer an Chlornatrium gesättigten Lösung ausgegangen und nach Zusatz von Kaliumsulfat eingeengt; die erste neben Chlornatrium auftretende Kristallisation war bei 25° Glaserit. Wurde nunmehr weiter eingeengt oder nach vorheriger Aufnahme von neuen Mengen von Kaliumsulfat in der Wärme bei 25° stehen gelassen, so trat als drittes Salz nicht Kaliumsulfat, sondern Kaliumchlorid auf und von nun an hatte weiterer Zusatz von Kaliumsulfat nur Aufzehrung von Chlornatrium unter vermehrter Kaliumchloridbildung zur Folge.

Andererseits wurde von einer an Kaliumsulfat gesättigten Lösung aus-

---

[1] Van 'tHoff und van Deventer. Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 182.

[2] Neues Jahrb. für Min., Geol. und Palaeont. 1891, **1**, 276.

[3] Vom Rath. Vorkommen mit Steinsalz in Sizilien. Pogg. Ann. Ergänzungsb. **6**, 359. Bücking. Vorkommen mit Steinsalz und Kainit in Westerregeln. Zeitschr. f. Kryst. **15**, 561. S. auch Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 205.

gegangen und nachgewiesen, daß bei Zusatz von Chlornatrium, noch ehe daran Sättigung eintritt, Bildung von Glaserit erfolgt, während weiterer Kaliumsulfatzusatz dann unter Aufzehrung von Chlornatrium zu vermehrter Glaseritbildung führt.

Kaliumsulfat neben Chlornatrium begegnet man also auf keinem der beiden Wege, was das Auftreten von Kaliumsulfat bei unserer Untersuchung ausschließt.

III. C. Sulphohalit. Dessen wahrscheinliche Nichtexistenz.

Im American Journal of Science 1888, 463 beschreiben Hidden und Mackintosh ein vom Borax Lake (California) herrührendes Mineral, dessen Analyse:

Cl	13.12	Prozent
SO_3	42.484	„
Na_2CO_3	1.77	„

zur Annahme führte, daß ein Doppelsalz von Chlornatrium und Natriumsulfat, deshalb Sulphohalit, von der Zusammensetzung $3Na_2SO_4$, 2NaCl vorliege:

Cl	13.05	Prozent
SO_3	44.16	„

Als dann bei unserer Untersuchung der Salzlagervorkommen die Bildungsverhältnisse dieses Doppelsalzes an die Reihe kamen und die direkte Darstellung aus Lösungen der beiden Komponenten uns nicht gelang, suchten wir uns ein Exemplar des genannten Minerals zu verschaffen.

Da das betreffende Mineral aus dem Lager von Dr. Foote (Philadelphia) herrührte, haben wir uns zunächst an diese Bezugsquelle gewandt und erhielten unter dem Namen Sulphohalit einen 0,65 g schweren, fast farblosen, schlecht ausgebildeten, rundlichen Kristall. Derselbe zeigte sich bei der optischen Beobachtung, die wir dem Geheimen Bergrat Klein verdanken, isotrop, also regulär, wie solches auch von Sulphohalit angegeben wird. Die spezifische Gewichtsbestimmung ergab jedoch 2.161 bei Zimmertemperatur, während Hidden und Mackintosh 2.489 angeben. Da das spezifische Gewicht des Chlornatriums nach Retgers[1] 2.167 bei 17° beträgt, lag der Gedanke an eine Verwechselung mit Steinsalz nahe, welcher in der Abwesenheit der Sulfatreaktion ihre volle Bestätigung fand.

Auf unsere diesbezügliche Mitteilung an Dr. Foote hat derselbe in zuvorkommendster Weise sich bemüht, uns ein Exemplar wirklichen Sulpho-

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 312.

halits zu besorgen und sich dazu auch, jedoch vergeblich, an Hrn. Hidden gewendet. Zufällig erhielt er aber gleichzeitig eine früher nach Europa gesandte Probe zurück, welche er uns zur Verfügung stellte mit dem Bemerken, daß dieselbe das einzige jetzt unter dem Namen Sulphohalit zu erhaltende Exemplar sei.

Bei Untersuchung zeigte sich jedoch das spezifische Gewicht (2.16) demjenigen des Chlornatriums wiederum so ähnlich, daß sofort eine Analyse vorgenommen wurde mit dem Ergebnis, daß keine nennenswerte Schwefelsäuremenge vorhanden ist, während der Chlorgehalt (61.46 und 61.08 Prozent) demjenigen des Chlornatriums (60.59 Prozent) entspricht.

Bei diesen negativen Ergebnissen in bezug auf das Naturvorkommen blieb uns nur übrig, die künstliche Darstellung unter für die Bildung möglichst günstigen Umständen zu versuchen. Es wurde also eine Lösung von Chlornatrium und Natriumsulfat langsam eingeengt, bei den extremen Temperaturen von 25° und 70°. Wie oben erwähnt, tritt bei genügendem Chlornatriumgehalt unter diesen Umständen Natriumsulfat anhydrisch, also als Thenardit auf, und es gelang uns, sowohl bei 25° als bei 70°, nebeneinander wohl ausgebildete, schwefelsäurefreie Kubi von Chlornatrium und chlorfreie rhombische Pyramiden von Thenardit zu erhalten, während Doppelsalzbildung sich nicht zeigt und dennoch unter diesen Umständen am ersten zu erwarten war.

Aus diesen Gründen scheint uns die Existenz von Sulphohalit wenigstens zweifelhaft und werden wir bei unseren weiteren Untersuchungen auf ein derartiges Doppelsalz keine Rücksicht zu nehmen brauchen.

VIII. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°. Qualitativer Teil: 2. Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat.

Wie schon in einer früheren Mitteilung[1] erwähnt wurde, treten bei 25° und Anwesenheit der im Titel verzeichneten Salze, speziell unter der wasserentziehenden Wirkung des beim Einengen in zunehmender Konzentration vorhandenen Chlormagnesiums, zwei niedere Hydrate von Magnesiumsulfat auf, die bis dahin nicht beschrieben wurden und deshalb eine eingehendere Erörterung beanspruchen. Dieselben waren für unsere Untersuchung von besonderem Interesse, weil sie die Zwischenstufen auf dem Wege vom Reichardtit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) zum Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) bilden.

Über die Wahrscheinlichkeit der Existenz niederer Hydrate lagen schon Andeutungen vor, die zunächst zu erwähnen sind.

Millon[2] gibt an, daß $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bei 40° in feuchter Atmosphäre Wasser verliert, bis die Zusammensetzung $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ entspricht; in trockener Atmosphäre, unterhalb 100° erhitzt, stimmt der schließliche Wassergehalt auf $MgSO_4 \cdot 2H_2O$, während zwischen 110° und 115° noch ein halbes Molekül verloren geht und erst bei 140 bis 180° das bekannte $MgSO_4 \cdot H_2O$ sich bildet.

Jacquelin[3] kommt bei ähnlichen Versuchen, die nicht so eingehend beschrieben sind, zu den Hydraten $2MgSO_4 \cdot 5H_2O$, $4MgSO_4 \cdot 9H_2O$ und $4MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Hannay[4] schließt aus der Geschwindigkeit, mit der das Kristallwasser bei Überführung eines Luftstroms verloren geht, auf die Existenz von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 3H_2O$, $MgSO_4 \cdot 2H_2O$ und $MgSO_4 \cdot H_2O$.

Thomsen[5] kommt bei Bestimmung der Wärme bei Aufnahme des Kristallwassers durch $MgSO_4$ zum Schluß, daß sich nacheinander $MgSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bilden.

---

[1] Seite 62.

[2] Ann. de chim. et de phys. (3) **13**, 134.

[3] A. a. o. (3) **32**, 201.

[4] Journ. of the Chem. Soc. 1877 (2) 381.

[5] Thermochemische Untersuchungen **3**, 180.

Wir haben neben dem bekannten Hepta- und Hexahydrat das Penta- und Tetrahydrat als wohl definierte Körper erhalten.

I. Magnesiumsulfatpentahydrat.

Die Notwendigkeit des Auftretens von Hydraten mit weniger als sechs Molekülen Kristallwasser bei unseren bei 25° ausgeführten Kristallisationsversuchen ging aus Bestimmung der Maximaltension hervor, wobei sich zeigte, daß die Maximaltension des Kristallwassers im Hexahydrat bei 25° diejenige der gesättigten Lösung im Kristallisationspunkt übersteigt. Dort sind Magnesiumsulfat neben Karnallit, Magnesiumchlorid und Chlornatrium bis zur Sättigung vorhanden und dementsprechend muß Magnesiumsulfathexahydrat in Berührung mit dieser Lösung Wasser verlieren, oder aber in Berührung mit der erwähnten Salzmischung in trocknem Zustande unter Bildung der Lösung Wasser abgeben. Diese Voraussetzung bestätigte sich, indem schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Wasserabgabe an Magnesiumchlorid allein erfolgte, also die Mischung von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, verschlossen aufbewahrt, allmählich feucht wurde.

Die Darstellung des zu erwartenden niederen Hydrats wurde dann bei 25° vorgenommen, indem man eine Lösung von Magnesiumsulfat und -chlorid im Thermostaten über Schwefelsäure langsam einengen ließ. Zunächst traten die wohlbekannten wasserhellen Kristalle des Heptahydrats auf. Als dann die Lösung die folgende Zusammensetzung aufwies:[1]

$$1000 H_2O 73 MgCl_2 15 MgSO_4,$$

traten die schief abgeschnittenen weniger durchsichtigen Nadeln des Hexahydrats auf und das Einengen hatte nunmehr Verschwinden des Heptahydrats unter Bildung dieses wasserärmeren Salzes zur Folge. Hatte sich diese Umwandlung vollzogen, dann stieg der Magnesiumchloridgehalt wiederum an, und schließlich entstand das erwartete Hydrat und wurde, als die Aufzehrung des Hexahydrats sich vollzogen hatte, entfernt, durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit und getrocknet.

Die wohlausgebildeten Kristalle sehen dem Gips sehr ähnlich, was auf die Möglichkeit des monosymmetrischen Systems hinweist; sie sind chlorfrei, haben einen Wassergehalt von 42.8 Prozent, während $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ einen Gehalt von 42.9 Prozent verlangt, stellen also das Pentahydrat dar.

Zur genaueren Feststellung der Umstände, unter denen es sich bildet, wurde die Lösung, neben welcher es aus dem Hexahydrat entstanden war, nach nochmaligem Rühren bei 25° mit der Mischung von Hexa- und Pentahydrat analysiert, mit dem Resultate:

[1] Seite 42.

1000 H_2O	84.8 $MgCl_2$	9.22 $MgSO_4$	(nach 40 Stunden bei 25°.3)
1000 „	84.3 „	8.81 „	(„ 46 „ „ 25.3)
1000 „	84.1 „	8.83 „	(„ 40 „ „ 25)[1]

Mittel 1000 H_2O $84^1/_2$ $MgCl_2$ 9 $MgSO_4$.

II. Magnesiumsulfattetrahydrat.

Bei weiterer Durchführung des obigen Kristallisationsversuches entstanden alsbald neben den gipsähnlichen Kristallen sechseckige wohlausgebildete Tafeln, die sich allmählich auf Kosten des Pentahydrats entwickelten. Als sich auch diese Umwandlung vollzogen hatte, wurde der neue Körper von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Auch so wurde ein chlorfreies Präparat erhalten mit einem Wassergehalt von 37.5 Prozent, was genau der Zusammensetzung $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, also einem Tetrahydrat entspricht.

Um auch hier die Bildungsverhältnisse festzustellen, wurde die in Berührung mit dem Penta- und Tetrahydrat befindliche Lösung, nach längerem Schütteln bei 25° mit dieser Salzmischung, analysiert, mit dem Resultate:

1000 H_2O	88.2 $MgCl_2$	7.62 $MgSO_4$	(nach 40 Stunden bei 24°.9)
1000 „	88.8 „	7.64 „	(„ 46 „ „ 24.9)

Mittel 1000 H_2O $88^1/_2$ $MgCl_2$ $7^1/_2$ $MgSO_4$.

Bei weiterem Einengen zeigte sich das Hydrat beständig und blieb auch unverändert, als der Magnesiumchloridgehalt sein Maximum erreicht hatte und das feste Salz sich ausschied. Diese Beständigkeit stand im Einklang mit der Tatsache, daß auch bei mehrmonatlichem Aufbewahren einer Mischung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ kein Feuchtwerden eintrat.

Zur völligen Kenntnis der Lösungen, neben denen das neue Salz sich bei 25° bildet, wurde schießlich die Zusammensetzung der Lösung bestimmt, aus der sich Magnesiumchlorid neben dem Tetrahydrat ausscheidet. Nach längerem Schütteln mit den beiden Salzen ergab die Analyse:

1000 H_2O 101.3 $MgCl_2$ 5.44 $MgSO_4$ (nach 40 Stunden bei 24°.95),

welche mit den anderen Daten in folgender Tabelle zusammengestellt sei.

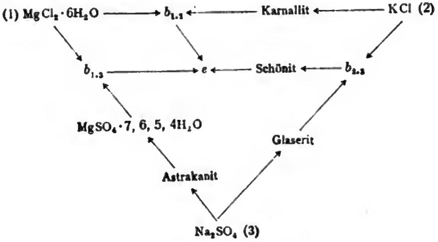
Sättigung an	H_2O	$MgCl_2$	$MgSO_4$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1000	—	58
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	„	73	15
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ „ $MgSO_4 \cdot 5H_2O$	„	$84^1/_2$	9
$MgSO_4 \cdot 5H_2O$ „ $MgSO_4 \cdot 4H_2O$	„	$88^1/_2$	$7^1/_2$
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$ „ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	„	$101^1/_2$	$5^1/_2$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	„	106	—

[1] Diese Lösung war auf umgekehrtem Wege erhalten, also nicht durch Einengen einer verdünnten, sondern durch Rühren einer konzentrierteren mit der Mischung beider Hydrate.

IX. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°.

Quantitativer Teil: 1. Die Umrandung des Sättigungsfeldes.

Wie in einer früheren Mitteilung[1] dargetan wurde, gibt nachstehendes Schema einen Einblick in die qualitativen Verhältnisse beim Auskristallisieren der im Titel erwähnten Lösungen:



Es handelt sich jetzt um die Daten, die dieses Bild in quantitativer Hinsicht festlegen; dieselben seien in den folgenden zwei Abteilungen vorgeführt:

1. die Umrandung des Sättigungsfeldes;
2. die Kristallisationsbahnen und der Kristallisationsendpunkt.

Zunächst handelt es sich also um die Umrandung des obigen Schemas, dessen drei Eckpunkte Sättigung an bzw. Magnesiumchlorid (1), Kaliumchlorid (2) und Natriumsulfat (3) darstellen, während die drei zwischenliegenden Grenzlinien sich auf die zwischenliegenden Lösungen beziehen, welche also frei von Sulfaten (1.2) bzw. von Magnesium (2.3) oder von Kalium (3.1) sind. Sämtliche Verhältnisse entsprechen, wie im Titel erwähnt, gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium. Es seien diese auf die Eckpunkte und Grenzlinien bezüglichen Daten nacheinander mitgeteilt.

[1] Seite 62.

I. Lösungen, welche bei Sättigung an Chlornatrium nur noch ein einziges zweites Salz enthalten und daran gesättigt sind.

In diesem Falle haben wir uns, wie früher bemerkt, auf diejenigen Möglichkeiten zu beschränken, daß das zweite Salz entweder ein Chlorid, also Magnesium- oder Kaliumchlorid, oder eine Natriumverbindung, also Natriumsulfat ist:

1. Sättigung an Chlornatrium und Chlormagnesium. Das Vorhandensein der im Verhältnis zum Magnesium überaus geringen Natriummenge in dieser Lösung hat uns veranlaßt, das Natrium direkt zu bestimmen, und zwar durch Fällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Niederschlag, welcher auch nach Waschen mit verdünntem Alkohol noch etwas Magnesium enthält, wurde dann mit Schwefelsäure abgeraucht und nun die Trennung des Natriums von der geringen Magnesiummenge in der üblichen Weise mit Baryt vorgenommen. Auf 1000 Moleküle Wasser (= 18) enthielt die Lösung (Na = 23.1; Cl = 35.5; Mg = 24.4):

	$2.27 Na_2Cl_2$	$102.8 MgCl_2$	(nach 17 Stunden bei 24°.9)
	2.25 „	103 „	(„ 35 „ „ 24.98)
Mittel	$2^1/_2 Na_2Cl_2$	$103 MgCl_2$.	

2. Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium. Es lagen hierfür schon Daten vor[1], die wir nur auf 1000 Moleküle Wasser umzurechnen hatten (K = 39.1):

$$44^1/_2 Na_2Cl_2 \quad 19^1/_2 K_2Cl_2.$$

3. Sättigung an Chlornatrium und Natriumsulfat. Auf 1000 Moleküle Wasser (S = 32.1):

	$50.87 Na_2Cl_2$	$12.59 Na_2SO_4$	(nach $7^1/_2$ Stunden bei 24°.9)
	50.83 „	12.45 „	(„ $7^1/_2$ „ „ 24.9)
Mittel	$51 Na_2Cl_2$	$12^1/_2 Na_2SO_4$.	

II. Lösungen, welche bei Sättigung an Chlornatrium noch zwei andere Salze enthalten.

Wie erwähnt, zerfallen diese Lösungen in drei Gruppen, die sich zwischen je zwei der obigen, nur ein Salz neben Chlornatrium enthaltenden, einreihen.

(1.2) Lösungen, die sich zwischen Sättigung an Chlormagnesium (1) und Chlorkalium (2) einreihen

[1] Comey, Dictionary of Solubilities, 337.

und also nur Chloride und keine Sulfate enthalten. Die Sachlage ist hier eine verhältnismäßig einfache, indem Chlornatrium weder mit Chlormagnesium noch mit Chlorkalium oder deren Doppelsalz, Karnallit, sich verbindet. Die gesättigten Lösungen wurden deshalb dargestellt, indem von einer nach früheren Bestimmungen ohne Chlornatrium, z. B. an Magnesiumchlorid und Karnallit, gesättigten Lösung ausgegangen und dieselbe dann längere Zeit mit Chlornatrium und im erwähnten Fall noch mit Magnesiumchlorid und Karnallit gerührt wurde.

a) *Sättigung an Chlornatrium, Chlormagnesium und Karnallit.* Da es sich hier um den analytisch schwierigeren Fall handelte, wo neben großen Mengen Magnesium geringe Mengen Kalium und Natrium vorhanden sind, so wurde die Trennung der Alkalien vom Magnesium, wie früher beschrieben, mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Baryt vorgenommen. Die Alkalien wurden dann als Sulfate gewogen und das Kalium als Chloroplatinat bestimmt. Auf $1000 H_2O$:

	$0.98 Na_2Cl_2$	$0.28\ K_2Cl_2$	$104.1 MgCl_2$	(nach 18 Stunden bei 25°)
	0.98 „	0.281 „	103.4 „	(„ 35 „ „ 25°)
Mittel	$1 Na_2Cl_2$	$^1/_2 K_2Cl_2$	$103^1/_2 MgCl_2$.	

b) *Sättigung an Chlornatrium, Chlorkalium und Karnallit.* Nach derselben Methode, wie oben erwähnt, analysiert. Auf $1000 H_2O$:

	$1.94 Na_2Cl_2$	$5.77 K_2Cl_2$	$70.78 MgCl_2$	(nach 36 Stunden bei 25°)
	1.95 „	5.7 „	69.95 „	(„ 54 „ „ 25°)
Mittel	$2 Na_2Cl_2$	$5^1/_2 K_2Cl_2$	$70^1/_2 MgCl_2$.	

(2.3.) *Lösungen, die sich zwischen Sättigung an Chlorkalium (2) und Natriumsulfat (3) einreihen und also frei von Magnesium sind.* Die Sachlage ist hier durch das Auftreten eines Doppelsalzes Glaserit $K_3Na(SO_4)_2$ verwickelt, das in früheren Untersuchungen keine Rolle spielte. Die Darstellung der gesättigten Lösungen geschah demnach in der Weise, daß zunächst durch Einengen bei 25° im Thermostaten eine Mutterlauge dargestellt wurde in sichtbarer Berührung mit denjenigen Salzen, an denen Sättigung verlangt war. In einer an Natriumchlorid und -sulfat gesättigten Lösung wurde z. B. Kaliumchlorid aufgelöst; täglich wurde durch Erwärmen der zugedeckten Kristallisierschale bis zur Siedehitze etwas eingeengt, die Schale im Thermostaten bei 25° offen neben Schwefelsäure stehen gelassen, dem Überkriechen, das bei Natriumsulfat leicht stattfindet, durch eine Spur Vaselin an der Innenwand der Schale vorgebeugt und am

nächsten Tag die Natur der kristallinischen Ausscheidung beurteilt. In dieser Weise erreicht man alsbald den Punkt, wo Chlornatrium, Natriumsulfat und Glaserit nebeneinander liegen; ein Teil der Mutterlauge wird dann mit diesen Salzen während längerer Zeit gerührt.

a) Sättigung an Chlornatrium, Natriumsulfat und Glaserit. Auf $1000 H_2O$:

	$43.76 Na_2Cl_2$	$10.52 K_2Cl_2$	$14.36 Na_2SO_4$	(nach 6 Stunden bei 25°)
	44.09 „	10.6 „	14.35 „	(„ 8 „ „ 25°)
Mittel	$44\frac{1}{2} Na_2Cl_2$	$10\frac{1}{2} K_2Cl_2$	$14\frac{1}{2} Na_2SO_4$[1].	

b) Sättigung an Chlornatrium, Glaserit und Chlorkalium. Wird die obige Lösung im Thermostaten bei 25° weiter eingeengt, so treten zunächst nur Natriumchlorid und Glaserit auf, zu denen sich schließlich Chlorkalium gesellt. Die Löslichkeitsbestimmung ergab für diesen Fall, nach Versuchen von Herrn Saunders:

	16.97 Prozent Cl	1.58 Prozent SO_4	5.83 Prozent K	(nach 30 Std. bei 24°.8)
	16.99 „ „	1.55 „ „	5.87 „ „	(„ 50 „ „ 24°.8)
Mittel	$45 Na_2Cl_2$	$20 K_2Cl_2$	$4\frac{1}{2} Na_2SO_4$.	

(3.1.) Lösungen, die sich zwischen Sättigung an Natriumsulfat (3) und Magnesiumchlorid (1) einreihen und also kaliumfrei sind. Auch hier tritt als verwickelndes Moment ein Doppelsalz, Astrakanit $Na_2Mg(SO_4)_2 4H_2O$ auf, das in früheren Untersuchungen keine Rolle spielte. Die Darstellung der gesättigten Lösungen fand demnach, wie oben beschrieben, zunächst durch Einengen einer an Chlornatrium und Natriumsulfat gesättigten Lösung, nach Zusatz von Magnesiumsulfat, statt; alsbald traten dann nebeneinander Chlornatrium, Natriumsulfat und Astrakanit auf, später Chlornatrium, Astrakanit und Magnesiumsulfat. In beiden Stadien wurde dann ein Teil der Mutterlauge zur Darstellung der gesättigten Lösung im Schüttelapparat benutzt.

a) Sättigung an Chlornatrium, Natriumsulfat und Astrakanit. Auf $1000 H_2O$:

---

[1] Eine von Hrn. Saunders zu anderen Zwecken ausgeführte Bestimmung ergab:

	14.3 Prozent Cl	5.17 Prozent SO_4	2.91 Prozent K	(nach 30 Stunden bei 24°.5)
	14.38 „ „	5.23 „ „	2.9 „ „	(„ 40 „ „ 24.5)
Mittel	$44 Na_2Cl_2$	$10 K_2Cl_2$	$14\frac{1}{2} Na_2SO_4$.	

	$46.25 Na_2Cl_2$	$16.34 MgSO_4$	$3.54 Na_2SO_4$	(nach 4 Stunden bei 25°)
	46.55 „	16.99 „	2.38 „	(„ 20 „ „ 25°)
	46.2 „	16.56 „	2.83 „	(„ 28 „ „ 24°.9)
	45.86 „	16.63 „	3.23 „	(„ 5 „ „ 25°)
Mittel	$46 Na_2Cl_2$	$16^1/_2 MgSO_4$	$3 Na_2SO_4$.	

b) Sättigung an Chlornatrium, Astrakanit und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Auf $1000 H_2O$.

	$24.98 Na_2Cl_2$	$7.02 MgCl_2$	$34.13 MgSO_4$	(nach 9 Stunden bei 25°.1)
	26.75 „	7 „	33.7 „	(„ 9 „ „ 25°.1)
Mittel	$26 Na_2Cl_2$	$7 MgCl_2$	$34 MgSO_4$.	

Die Reihe wird abgeschlossen durch die Lösungen, welche an Chlornatrium und je zwei Hydraten von Magnesiumsulfat unter steigendem Gehalt an Chlormagnesium gesättigt sind. Bei deren Darstellung wurden zum Ausgang die Lösungen genommen, welche nach früherem an zwei Magnesiumsulfathydraten ohne Chlornatrium gesättigt sind, und dann mit diesen drei Salzen gerührt.

c) Sättigung an Chlornatrium und Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat. Auf $1000 H_2O$:

	$10.75 Na_2Cl_2$	$52.65 MgCl_2$	$15.53 MgSO_4$	(Mutterlauge direkt)
	10.54 „	53.64 „	14.29 „	(nach 5 Stunden bei 25°)
Mittel	$10^1/_2 Na_2Cl_2$	$53 MgCl_2$	$15 MgSO_4$.	

d) Sättigung an Chlornatrium und Magnesiumsulfathexa- und -pentahydrat. Hier und in den nachfolgenden natriumarmen Lösungen ist die Natriumbestimmung wieder, wie früher beschrieben, direkt vorgenommen. Auf $1000 H_2O$:

	$1.92 Na_2Cl_2$	$82.45 MgCl_2$	$9.12 MgSO_4$	(nach 25 Stunden bei 25°)
	1.94 „	83.26 „	9.08 „	(„ 35 „ „ 25°)
	1.93 „	84.47 „	9.17 „	(„ 55 „ „ 25°)
	1.92 „	83.01 „	9.13 „	(„ 80 „ „ 25°)
Mittel	$2 Na_2Cl_2$	$83^1/_2 MgCl_2$	$9 MgSO_4$.	

e) Sättigung an Chlornatrium und Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat. Auf $1000 H_2O$:

	$0.96 Na_2Cl_2$	$85.59 MgCl_2$	$8.06 MgSO_4$	(nach 40 Stunden bei 25°)
	0.96 „	86.4 „	7.99 „	(„ 65 „ „ 25°)
Mittel	$1 Na_2Cl_2$	$86 MgCl_2$	$8 MgSO_4$.	

f) Sättigung an Chlornatrium, Magnesiumsulfattetrahydrat und Magnesiumchlorid. Auf $1000 H_2O$:

	$0.86 Na_2Cl_2$	$102.1 MgCl_2$	$5.11 MgSO_4$	(nach 40 Stunden	bei	25°)
	0.86 „	101.6 „	5.1 „	(„ 52 „	„	25°)
Mittel	$1 Na_2Cl_2$	$102 MgCl_2$	$5 MgSO_4$.			

III. Graphische Darstellung und Kristallisationsgang am Rande des Sättigungsfeldes.

Stellen wir zunächst die oben erhaltenen Daten tabellarisch zusammen. Die angeführten Lösungen sind an Chlornatrium gesättigt und daneben an den in der ersten Kolumne angeführten Salzen; sie enthalten neben 1000 Molekülen Wasser die in Molekülen oder Doppelmolekülen in den anderen Kolumnen angegebenen Salzmengen. Letztere sind derart umgerechnet, daß das Natrium in erster Linie als Chlorid und bei ungenügender Chlormenge der Rest als Sulfat veranschlagt ist. Das übrige ist als Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat angeführt. Selbstverständlich ist hiermit nicht gemeint, daß die betreffenden Verbindungen gerade in dieser Form in der Lösung vorhanden sind, sondern die gewählte Ausdrucksweise der quantitativen Zusammensetzung empfiehlt sich zur graphischen Darstellung.

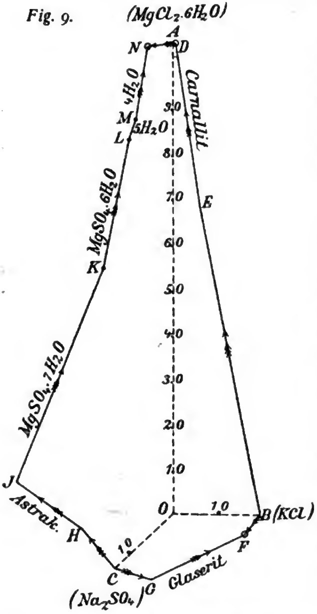
	Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$MgSO_4$
1. Sättigung an zwei Salzen:					
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2½	103(24.9°)			
B. KCl	44½		19½		
C. Na_2SO_4	51			12½	
2. Sättigung an drei Salzen:					
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und Karnallit	1	103½(25°)	½		
E. Karnallit und ClK	2	70½	5½		
F. ClK und Glaserit	44		20	4½	
G. Glaserit und Na_2SO_4	44½		10½	14½	
H. Na_2SO_4 und Astrakanit	46			3	16½
I. Astrakanit und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	26	7			34
K. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	16½	53			15
L. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 5H_2O$	2	83½			9
M. $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 4H_2O$	1	86			8
N. $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	102			5

Zur graphischen Darstellung eignet sich mit einiger Abänderung das frühere Verfahren[1], bei dem es sich um die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium ohne Chlornatrium handelte. Diese Darstellung bildete damals die Projektion eines Modells, erhalten durch Abmessung der bzw. Mengen Chlormagnesium, Chlorkalium, Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat längs zweier

[1] Seite 41.

auf einem Holzbrett angebrachten zueinander senkrechten Achsen; die reziproken Salze wurden dabei in entgegengesetzter Richtung vom Ursprung abgemessen und in dem so erhaltenen, der betreffenden Zusammensetzung entsprechenden Punkt senkrecht zum Holzbrette eine Metallnadel angebracht, deren Länge der Summe der gelösten Moleküle entsprach. Die oberen Spitzen der Nadeln stellten dann die Zusammensetzung der betreffenden Lösung dar, und es entstand so ein Bild, identisch mit dem, das Löwenherz[1] erhielt, als er die bzw. Salzmengen auf den vier Kanten eines regulären Oktaeders abmaß.

Fig. 9.



Diese Darstellungsweise muß jetzt der Mitanwesenheit von Natriumchlorid und in einigen Fällen -sulfat angepaßt werden, und der Einblick in den Kristallisationsgang wird ebenso leicht wie früher erhalten, falls man das Chlornatrium, als überall bis zur Sättigung vorhanden, unberücksichtigt läßt. Die Schwierigkeit, welche dann noch das Natriumsulfat bildet, wird gehoben bei Berücksichtigung der Beziehung:

$$Na_2SO_4 = MgSO_4 + Na_2Cl_2 - MgCl_2,$$

wonach also, indem Chlornatrium fortfällt, Natriumsulfat auf einer Achse abzumessen ist, die bei Löwenherz' Darstellung den Winkel zwischen der auf $MgSO_4$ bezüglichen Oktaederkante und der Verlängerung derjenigen, welche sich auf $MgCl_2$ bezieht, halbiert. Bei Benutzung des oben beschriebenen Modells ist deshalb jedes Molekül Na_2SO_4 als $MgSO_4 - MgCl_2$ abzumessen und bleibt in der Molekülsumme unberücksichtigt.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 459.

Da für unsere Zwecke die horizontale Projektion des Modells vollständig ausreicht, ist in Figur 9 auf *OA* die Menge Magnesiumchlorid (103), welche bei Sättigung daran und an Chlornatrium vorhanden ist, abgemessen; ebenso stellt *B* die an Kalium- und Natriumchlorid gesättigte Lösung dar. Die Natriumsulfat- und -chloridsättigung entspricht dem Punkt *C* auf einem Winkel, der den Gegenwinkel von *AOB* halbiert. Die anderen Punkte sind dann in bekannter Weise einzutragen, und die Umrandung des Sättigungsfeldes entwickelt sich dann durch Verbindung der aufeinander folgenden Punkte durch Linien, deren jede Sättigung an einem bestimmten Salze und Chlornatrium bei wechselnder Zusammensetzung der Lösung darstellt.

Der Kristallisationsgang geht dann wieder aus dem früheren Prinzip hervor, indem man sich beim Auskristallisieren von irgendeinem Salze von demjenigen Punkte entfernt, der der Sättigung an diesem Salze allein entspricht. Derselbe ist durch Pfeile angedeutet, welche zwischen *A* und *B* in *D* zusammentreffen, was aussagt, daß die zwischenliegenden Lösungen sämtlich bei Fortnahme der sich ausscheidenden Kristallisation schließlich unter Ausscheidung von Chlornatrium, Chlormagnesium und Karnallit eintrocknen. Zwischen *B* und *C* treffen die Pfeile in *F* zusammen, was auf schließliches Eintrocknen unter Ausscheidung von Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit hinweist. Zwischen *C* und *A* schließlich treffen diese Pfeile in *N* zusammen; die Lösung trocknet dort unter Ausscheidung von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfattetrahydrat ein.

Fügen wir hinzu, daß eine derartige Möglichkeit des vollständigen Auskristallisierens selbstverständlich auch mit der Zusammensetzung der Lösung im Einklang steht und daß es sich also in den Punkten *D*, *F* und *N* um kongruente Lösungen im Sinne Meyerhoffers handelt.

Wir möchten schließlich Herrn Bader und daneben auch Herrn Stock danken für die Ausführung der hier mitgeteilten Löslichkeitsbestimmungen und Analysen.

X. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°.

Qualitativer Teil: 3. Das Auftreten von Kaliastrakanit (Leonit) bei 25°.

Wie schon früher erwähnt wurde, treten bei unseren bei 25° durchgeführten Kristallisationsversuchen nicht alle Naturvorkommen, welche der im Titel umschriebenen Salzkategorie angehören, auf. Es fehlten in dieser Beziehung fünf Mineralien:

1. Kieserit: $MgSO_4 \cdot H_2O$,
2. Leonit (Kaliastrakanit): $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$,
3. Langbeinit: $Mg_2K_2(SO_4)_3$,
4. Kainit: $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, und
5. Löweït: $MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Die Vermutung lag nahe, daß die Abwesenheit dieser Salze bei unserer Untersuchung der gewählten Temperatur von 25° zuzuschreiben ist, da jedenfalls bei der natürlichen Salzausscheidung mitunter höhere Temperaturen eine Rolle gespielt haben. Gerade das Auftreten der betreffenden Salze ist ein einfaches Merkmal zur Beurteilung der damaligen Temperaturverhältnisse, da sich für jedes derselben die tiefste Temperatur, bei der es zuerst auftritt, vollkommen scharf feststellen läßt, falls Übersättigung ausgeschlossen wird, was wohl bei der natürlichen Salzbildung anzunehmen ist.

Die Bestimmung dieser Temperatur des ersten Auftretens, die wir kurzweg „Bildungstemperatur" nennen wollen, wird durch die Tatsache ermöglicht, daß sämtliche fünf bei 25° nicht beobachteten Salze als durch Wasserentziehung aus den dabei schon auftretenden Verbindungen Magnesiumsulfattetrahydrat $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, Schönit $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und Astrakanit $MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ entstanden aufzufassen sind, wie aus nachstehenden Beziehungen hervorgeht:

1. Kieserit:

$$MgSO_4 \cdot H_2O = MgSO_4 \cdot 4H_2O - 3H_2O$$

2. Leonit:

$$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O = MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - 2H_2O$$

3. Langbeinit:
$$Mg_2K_2(SO_4)_3 = MgSO_4 \cdot H_2O + MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O - 5H_2O$$
4. Kainit:
$$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O = MgSO_4 \cdot 4H_2O + KCl - H_2O$$
5. Löweït:
$$MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O = MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O - 2H_2O$$

Derartige Anhydridbildungen müssen aber notwendigerweise vor sich gehen bei derjenigen Temperatur, bei der die Maximaltension des Kristallwassers des wasserreicheren Salzes oder Salzkomplexes größer zu werden anfängt als die Tension der Lösung, mit der es in Berührung ist oder mit welcher es durch Abspaltung eines Teiles des Kristallwassers in Berührung kommen kann. Das Differentialtensimeter[1] erlaubt diese Temperaturen vollkommen scharf zu ermitteln, und ein nachträglich angestellter Kristallisationsversuch oberhalb derselben ergibt, welcher Körper durch diese Anhydridbildung entsteht.

Diese Überlegung wurde zunächst angewandt zur Feststellung der Bildungstemperatur von Leonit, und es ergab sich, daß dieselbe unterhalb 25° liegt, daß jedoch wegen der überaus leichten Übersättigung an diesem Körper derselbe bei gewöhnlichen Kristallisationsversuchen bei 25° erst zur Ausbildung kommt, falls in die geeignete Lösung ein Leonitkristall direkt eingeimpft wird.

Der Leonit $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ist, wie schon bemerkt, als Anhydrid des Schönits $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ aufzufassen und wurde gerade als solches von van der Heide[2] entdeckt, noch ehe er als Naturvorkommen beschrieben wurde[3]. Zur Beurteilung der Temperatur, bei der diese Leonitbildung in unseren Versuchen stattfindet, sind also die Lösungen zu betrachten, mit denen der Schönit in diesem Falle in Berührung kommt. Dieselben können einer früheren Untersuchung[4] entlehnt werden und sind in der Figur 10 wiedergegeben, aus der erhellt, daß Sättigung an Schönit vorliegt mit gleichzeitiger Sättigung an:

1. Kaliumsulfat in *F* (Tension der Lösung bei 25° $21^{mm}.6$ Quecksilber);
2. Magnesiumsulfat in *G* (Tension der Lösung bei 25° $20^{mm}.4$ Quecksilber);

---

[1] J. H. van 't Hoff, Spaltung und Bildung von Doppelsalzen, 1897, 43.

[2] Ber. D. Chem. Ges. **26**, 414.

[3] Naupert und Wense, ebendas. **26**, 873; Tenne, Zeitschr. der Deutschen Geologischen Gesellschaft 1896, 632.

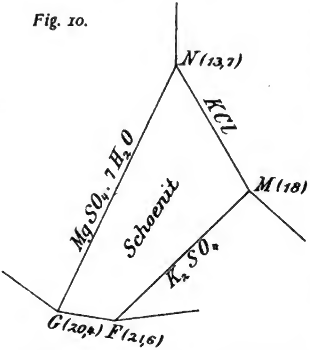
[4] Seite 41 und 60.

3. Chlorkalium und Kaliumsulfat in *M* (Tension der Lösung bei 25° 18^{mm} Quecksilber);

4. Chlorkalium und Magnesiumsulfat in *N* (Tension der Lösung bei 25° $13^{\mathrm{mm}}.7$ Quecksilber).

Die tiefste „Bildungstemperatur" von Leonit wird bei unseren Versuchen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlorkalium und Magnesiumsulfat (in *N*) zu erwarten sein, da die Lösung dort die kleinste Tension ($13^{\mathrm{mm}}.7$) aufweist; diese Temperatur wird dann noch etwas herabgedrückt werden bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium, also unter den bei der natürlichen Salzbildung obwaltenden Verhältnissen. Die Tensionsbestimmung des Kristallwassers im Schönit bei 25° ergab einen oberhalb $13^{\mathrm{mm}}.7$ liegenden Wert und genügte also zum Nachweis, daß bei 25° Leonitbildung in den Salzlagern stattfinden kann. Wir haben dann aber sicherheitshalber diese Bildung schrittweise verfolgt und nacheinander die höchste Entstehungstemperatur bei Anwesenheit von Kaliumsulfat in *F*, dann die bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat in *G* und schließlich die tiefste in *N* ermittelt.

Fig. 10.



1. Umwandlung von Schönit in Leonit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kaliumsulfat ($47^{\circ}.5$). Die Temperatur, um die es sich hier handelt, ist die höchste Temperatur, bei der Schönit überhaupt stabil existiert. Oberhalb derselben findet Leonitbildung statt, auch ohne Vorhandensein einer Lösung, die an Schönit und Kaliumsulfat gesättigt ist, da eine derartige Lösung aus einem Teil des Kristallwassers von Schönit entstehen kann; den Löslichkeitsverhältnissen entsprechend scheidet sich dabei spontan Kaliumsulfat aus.

Zur Bestimmung der betreffenden Temperatur wurde im Differentialtensimeter die Differenz der resp. Tensionen der an Schönit und Kaliumsulfat gesättigten Lösung und des Kristallwassers von Schönit bestimmt. Einerseits kam also etwa 3^{gr} Schönit und Kaliumsulfat in gleicher Menge, angefeuchtet

mit $0^{cc}.5$ Wasser, andererseits Schönit, dem im Trockenschrank ein Molekül Kristallwasser entzogen war, vorsichtshalber mit etwas Kaliumsulfat gemischt.

Das Resultat war folgendes:

$42^{\circ}.2$:	die gesättigte Lösung	hat	$2^{mm}.4$	Überdruck
46.2:	„ „ „	„	1	„
48.8:	„ trockene Salzmischung	„	0.3	„

Das Tensimeter wies also die Notwendigkeit einer Anhydrisierung im Schönit gegen 48° an, und zwei Kontrolltensimeter bestätigten dieses Ergebnis.

Die Umwandlung des Schönits, deren Notwendigkeit das Tensimeter angezeigt hatte, wurde dann direkt verfolgt, und zwar im Dilatometer[1], unter Benutzung der die Umwandlung begleitenden Ausdehnung, wobei allerdings ganz auffällige Verzögerungen im Wege traten, die sich jedoch heben ließen. Frisch dargestellter unangefeuchteter Schönit blieb im Dilatometer sogar beim Erhitzen bis 100° unumgewandelt. Beim angefeuchteten Schönit zeigte sich die Umwandlung erst gegen 70°. Hatte jedoch dieselbe sich einmal vollzogen und durch Abkühlung in umgekehrtem Sinne stattgefunden, dann war das Präparat empfindlich geworden und zeigte nun (vorsichtshalber wurde von vornherein etwas Kaliumsulfat zugegeben) folgende Erscheinungen:

$49^{\circ}.8$:	Leonitbildung	unter	$9^{mm}.1$	Niveausteigung	pro	Stunde
39.8:	Rückverwandlung	„	6.8	Niveausenkung	„	„
46.8:	„	„	1.8	„	„	„
47.2:	„	„	1.3	„	„	„
44.8:	Leonitbildung	„	0.3	Niveausteigung	„	„

Hieraus ist also zu schließen, daß die Umwandlungstemperatur zwischen $47^{\circ}.2$ und $47^{\circ}.8$, also bei etwa $47^{\circ}.5$ liegt.

Diese Schlußfolgerung wurde durch einen Kristallisationsversuch bestätigt, indem im Thermostaten bei 50° aus einer an Kaliumsulfat gesättigten Schönitlösung sich Leonit auch auf Kosten des etwa schon vorhandenen Schönits entwickelt. Das Einimpfen von Leonit ist wegen der leichten Übersättigung notwendig; spontan entwickelt sich sogar bis gegen 70° Schönit, allerdings in eigentümlicher Weise getrübt.

2. Umwandlung von Schönit in Leonit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesiumsulfatheptahydrat (41°). Das Differentialtensimeter enthielt jetzt einerseits ein (mit $0^{ccm}.5$ Wasser) angefeuchtetes Gemenge von Magnesiumsulfat ($1^{gr}.5$) statt des früheren Kaliumsulfats mit Schönit ($1^{gr}.5$), andererseits wieder getrockneten Schönit und etwas Kaliumsulfat. Das Resultat war jetzt:

---

[1] J. H. van 't Hoff, Spaltung und Bildung von Doppelsalzen, 1897, 36.

40°.5:	die gesättigte Lösung	hat	$18^{\mathrm{mm}}.7$	(Öl) Überdruck
41.2:	„ „ „	„	3.2	„ „
42.4:	„ trockene Salzmischung	„	9.3	„ „

Die Leonitbildung ist also unweit 41° zu erwarten.

Im Dilatometer zeigte die Mischung (6^{gr} Schönit, $1^{\mathrm{gr}}.4$ Magnesiumsulfat, $0^{\mathrm{mm}}.2$ Wasser) anfangs wieder die Verzögerung bei Leonitbildung, und zuerst trat die Verwandlung von Magnesiumsulfathepta- in -hexahydrat auf, die van der Heide unter diesen Umständen bei 47°.2 beobachtete[1]. Bei etwa 60° trat dann aber die Umwandlung des Schönits ein, und nachdem dieselbe sich einmal vollzogen hatte, ließ sich auch die Umwandlungstemperatur mit folgendem Resultat feststellen:

45°.1:	Leonitbildung	unter	$16^{\mathrm{mm}}.2$	Niveausteigung	pro Stunde;
40.1:	Rückverwandlung	„	2.7	Niveausenkung	„ „
44.1:	Leonitbildung	„	16	Niveausteigung	„ „
42.1:	„	„	2.4	„	„ „
41.2:	Keine Umwandlung (Niveaukonstanz während 4 Stunden).				

Die gesuchte Temperatur liegt also bei etwa 41°.

3. Umwandlung von Schönit in Leonit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesiumsulfatheptahydrat und Chlorkalium (20°). Das Tensimeter, jetzt einerseits mit einer mit $0^{\mathrm{ccm}}.5$ der vorher dargestellten nahezu gesättigten Lösung angefeuchteten Mischung der drei Salze beschickt, zeigte auch bei 25° eine höhere Tension seitens des trockenen Schönits an. Diese Beobachtung wurde durch einen Kristallisationsversuch im Thermostaten bei 25° bestätigt, welcher nach angefangener und ziemlich weit fortgeschrittener Ausscheidung von Schönit und Chlorkalium ein Anwachsen eines eingebrachten Leonitkristalles zeigte, dem, wie zu erwarten, auskristallisierendes Magnesiumsulfatheptahydrat folgte. Ist überdies noch Chlornatrium bis zur Sättigung vorhanden, so tritt selbstverständlich, wie dies auch beobachtet wurde, ebenfalls Leonitentwicklung ein, dem jetzt jedoch Magnesiumsulfathexahydrat folgt.

Dilatometrisch wurde schließlich noch die Temperatur genauer festgestellt, bei der ohne Anwesenheit von Chlornatrium die Leonitbildung erfolgte. Eine Mischung von 18^{gr} Schönit, 6^{gr} Chlorkalium und 9^{gr} Magnesiumsulfatheptahydrat wurde, angefeuchtet mit $0^{\mathrm{ccm}}.5$ der gesättigten Lösung im Dilatometer untersucht. Zuerst zeigte sich wiederum die Magnesiumsulfatverwandlung

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 418.

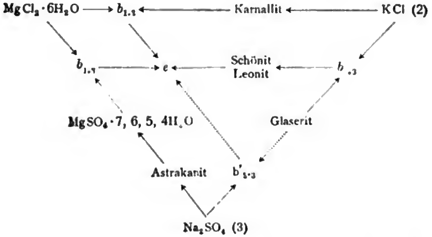
von Hepta- in Hexahydrat (zwischen 25° und 30°); nach Erhitzen bis etwa 40° trat dann die Leonitbildung ein, und nachdem dieselbe sich vollzogen hatte, war der Apparat zur eigentlichen Beobachtung geeignet. Es ergab sich dabei folgendes:

22°:	Leonitbildung	unter	$3^{mm}.7$	Niveausteigung pro Stunde
16.9:	Rückverwandlung	„	1.6	Niveausenkung „ „
19.9:	Leonitbildung	„	0.04	Niveausteigung „ „ (Beobachtungszeit 22 Std.)
19.4:	Rückverwandlung	„	0.2	Niveausenkung pro Stunde (Beobachtungszeit 15 Std.)

Die Umwandlungstemperatur liegt also zwischen 19°.4 und 19°.9, wohl etwas näher beim letzteren Punkt wegen der dort sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit.

XI. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°. Quantitativer Teil: 2. Die Kristallisationsbahnen und der Kristallisationsendpunkt.

Die qualitativen Verhältnisse beim Auskristallisieren der im Titel erwähnten Lösungen seien zunächst in nachstehendem Schema nochmals vorgeführt:



Sämtliche neben Chlornatrium bei 25° auftretende zwölf Körper sind hierin zusammengestellt, und der Kristallisationsgang ist durch die Richtung der Pfeile angedeutet. In einer früheren Mitteilung[1] sind diese qualitativen Verhältnisse insoweit mit Zahlen belegt, daß die Umrandung des Sättigungsfeldes, also die Zusammensetzung bei Sättigung an bzw. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat und den drei zwischenliegenden Kombinationen ermittelt wurde. Dadurch ist gleichzeitig der Kristallisationsgang am Rande des Sättigungsfeldes bekannt:

1. Sämtliche neben Chlornatrium noch Chlorkalium und Magnesiumchlorid haltende Lösungen führen schließlich (in $b_{1\cdot 2}$) zur Ausscheidung von Chlornatrium, Chlormagnesium und Karnallit.

---

[1] Seite 72.

2. Sämtliche neben Chlornatrium noch Chlorkalium und Natriumsulfat haltende Lösungen führen (genau genommen erst oberhalb 27°) schließlich (in $b_{2 \cdot 3}$) zur Ausscheidung von Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit.

3. Sämtliche neben Chlornatrium noch Natriumsulfat und Magnesiumchlorid haltende Lösungen führen schließlich (in $b_{3 \cdot 1}$) zur Ausscheidung von Chlornatrium, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfattetrahydrat.

Vollständigkeitshalber müssen wir noch folgende hierauf bezügliche Bemerkung einschalten.

Die vierte bei 27° fortfallende Kristallisationsbahn. Die Verhältnisse gestalten sich, streng genommen, erst oberhalb 27° so einfach wie oben beschrieben. Unterhalb 27° und also noch gerade bei 25° spielt noch eine vierte Kristallisationsbahn eine kleine Rolle; sie ist deshalb im obigen Schema punktiert angegeben. Diese Bahn fängt zwischen Natriumsulfat und Glaserit bei $b'_{2 \cdot 3}$ an und verdankt ihre Existenz der Tatsache, daß bei 25° sich Glaserit gerade noch unzersetzt in gesättigter Chlornatriumlösung bis zur Sättigung auflöst, was sofort durch eine Konstruktion in der Figur 9 Seite 78 ersichtlich ist. Die Zusammensetzung der Lösung in $b'_{2 \cdot 3}$, wo außerdem noch Sättigung an Na_2SO_4 vorliegt, ist dementsprechend kongruent gesättigt im Sinne Meyerhoffers, trocknet mit anderen Worten zu einer Mischung der Körper, an denen sie gesättigt ist, ein, wie folgende Gleichung beweist:

$$1000H_2O + 44^1/_2Na_2Cl_2 10^1/_2K_2Cl_2 14^1/_2Na_2SO_4$$
$$= 1000H_2O + 55Na_2Cl_2 + {}^1/_2Na_2SO_4 + 7K_3Na(SO_4)_2$$

Damit wird dieser Punkt $b'_{2 \cdot 2}$ ebenfalls der Anfang einer Kristallisationsbahn. Die Menge Natriumsulfat ist aber schon eine sehr geringe. Daß dieselbe bei 27° zum Verschwinden kommt, folgt aus einer kleinen Extrapolation mit Hilfe einer zu anderen Zwecken von Meyerhoffer und Saunders bei 16°,3 gemachten Löslichkeitsbestimmung, welche folgende Zusammensetzung ergab:

$$1000H_2O 54Na_2Cl_2 9K_2SO_4 {}^1/_2Na_2SO_4$$
$$= 1000H_2O + 54Na_2Cl_2 + 4^1/_2Na_2SO_4 + 6K_3Na(SO_4)_2$$

Bei tieferer Temperatur ist also die Natriumsulfatausscheidung eine bedeutend größere. Dementsprechend fällt sie bei etwa 27° ganz fort, was Bestimmungen bei höherer Temperatur bestätigten[1]. Für unsere Zwecke geht damit die Bedeutung dieser vierten Kristallisationsbahn verloren, bei 25° folgt nur ein sehr beschränktes Gebiet von Lösungen diese Bahn, und da die

[1] Bei 68° wurde gefunden $1000H_2O 62Cl_2 11^1/_2SO_4 18K_2 55^1/_2Na_2$.

Temperatur bei der natürlichen Salzbildung, zumal im Staßfurter Lager, jedenfalls oberhalb 27° lag, ist schließlich nur den drei anderen Bahnen Rechnung zu tragen, und lassen wir im nachfolgenden die vierte Bahn unerwähnt.

Zur Kenntnis des Kristallisationsganges bei Lösungen, die sämtliche im Titel erwähnte Bestandteile enthalten, also innerhalb der früher festgelegten Umrandung des Sättigungsfeldes liegen, sind nun in erster Linie die Kristallisationsbahnen und der Kristallisationsendpunkt, wo dieselben zusammentreffen, von Bedeutung. Erstere gehen von den drei Punkten $b_{1\cdot 2}$, $b_{2\cdot 3}$ und $b_{1\cdot 3}$ aus und entsprechen z. B. in der von $b_{1\cdot 2}$ ausgehenden Bahn Lösungen, die an Chlornatrium, Chlormagnesium und Karnallit gesättigt sind, wie in $b_{1\cdot 2}$, überdies aber noch Sulfate der betreffenden Metalle enthalten. Sämtliche Lösungen stoßen nach den früher entwickelten Prinzipien in bezug auf den Gang der Kristallisation[1] bei isothermer Einengung unter Fortnahme der kristallinischen Ausscheidung alsbald auf diejenigen, welche einer Kristallisationsbahn entsprechen, und das weitere Eintrocknen entspricht dann immer demselben Gang dieser Bahn entlang bis zum Endpunkt.

Wir haben uns also in erster Linie die Aufgabe gestellt, diese Kristallisationsbahnen durch Löslichkeitsbestimmungen festzulegen.

I. Die Löslichkeitsbestimmungen.

Bei den jetzt mitzuteilenden Löslichkeitsbestimmungen handelt es sich um Anwesenheit von Chloriden und Sulfaten von Magnesium, Kalium und Natrium; also ist eine schon etwas umfassendere analytische Aufgabe gestellt. Es war deshalb wünschenswert, irgendeine Garantie der Sättigung zu haben, ehe zur Analyse geschritten wurde. Dies war um so mehr erforderlich, als sich sehr hartnäckige Verzögerungserscheinungen einstellten, die, speziell bei Anwesenheit von Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat, erst nach längerem Rühren mit den betreffenden Salzen zur Gleichgewichtslage führten. Wir haben also das früher angewandte kombinierte Verfahren, wonach zuerst durch systematisches Einengen im Thermostaten bei 25° eine Lösung erhalten wurde, die in sichtlicher Berührung mit den gewünschten Salzen war, worauf diese Lösung mit den betreffenden Salzen geschüttelt wurde, durch ein drittes Hilfsmittel verstärkt, indem vor der Analyse die Konstanz des spezifischen Gewichts geprüft wurde. Die Herren Meyerhoffer und Saunders haben zu diesem Zweck der Pipette, welche zur Entnahme der Analysenprobe diente, eine etwas abgeänderte Form gegeben, welche die Volumbestimmung der Lösung erlaubt.

[1] Seite 48 und 49.

Die Pipette (Fig. 11) hat oben eine etwa 4^{cm} lange Kapillare von 1 bis 1,5 mm innerem Durchmesser, in Millimeter geteilt. Sie faßt etwa 10^{ccm}, ist unten mittels eines Hahnes, oben mit einer angeschliffenen Glaskappe verschließbar. Die Füllung findet in gewöhnlicher Weise statt, indem die Pipette unten mit einem kleinen abnehmbaren Baumwollbausch versehen, bei 25° vorgewärmt und dann durch Saugen mittels eines mit Hahn versehenen Gummischlauchs mit der gesättigten Lösung bis zu einer beliebigen Höhe im oberen Stiel angefüllt wird, welche Höhe dann behufs Volumbestimmung unmittelbar nach Füllung abgelesen wird, nachdem der untere Hahn verschlossen wurde. Die Wägung geschieht dann mit aufgesetztem Glaskäppchen, nach Fortnahme der unteren Filtrierrichtung und Reinigung. Geeignet kalibriert, erlaubt also diese Pipette die spezifische Gewichtsbestimmung der Lösung bei 25°, bezogen auf Wasser bei 4° (d_4^{25}).

Fig. 11.



Die erste und zweite bzw. von $b_{1\cdot2}$ und $b_{1\cdot3}$ ausgehende Kristallisationsbahn. Zur Kenntnis dieser Bahnen, auf welchen die Lösungen liegen, die bzw. an Magnesiumchlorid, Karnallit und Chlornatrium oder Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfattetrahydrat und Chlornatrium gesättigt sind und die im Endpunkt zusammenfallen und unter Ausscheidung der vier genannten Salze gänzlich eintrocknen, ist nur eine Bestimmung notwendig zur Feststellung der Zusammensetzung in diesem Kristallisationsendpunkt. Dieselbe ergab auf $1000 H_2O$ [1]:

$0.17 Na_2Cl_2$	$0.55 K_2Cl_2$	$100.9 MgCl_2$	$4.94 MgSO_4$	(nach 40 Stunden $d_4^{25} = 1.351$)
0.19 „	0.56 „	99 „	4.86 „	(„ 85 „ „ $= 1.35$)
Mittel $^1/_2 NaCl$	$^1/_2 K_2Cl_2$	$100 MgCl_2$	$5 MgSO_4$	

Die dritte, von $b_{2\cdot3}$ ausgehende, Kristallisationsbahn. Viel verwickelter liegen die Verhältnisse auf der dritten Kristallisationsbahn, die unter Sättigung an Chlorkalium, Glaserit und Chlornatrium bei gleichzeitigem Vorhandensein von Magnesiumsulfat und -chlorid in der Lösung, von $b_{2\cdot3}$ ausgeht. Beim Einengen durchläuft die Lösung bis zum Kristallisationspunkt sechs Zwischenstadien, wobei in jeder derselben bei Ausscheidung eines neuen Salzes unter Aufzehrung eines schon ausgeschiedenen (falls man es nicht entfernt) die Lösung eine konstante Zusammensetzung hat, die es also zu bestimmen galt. Die neuen Salzbildungen sind sämtlich zurückzuführen auf An-

[1] Bei dieser natriumarmen Lösung, sowie bei den später unter *S*, *T* und *V* zu erwähnenden, ist die Natriumbestimmung nach S. 74 ausgeführt.

häufung von Magnesiumsalz (wesentlich Chlorid) in der Lösung und Anhydridbildung infolge der entsprechend ansteigenden wasserentziehenden Wirkung der Lösung. In erster Linie, also nach Ausscheidung von Glaserit und Chlorkalium, beide magnesiumfrei, erfolgt Neubildung von magnesiumhaltigem Schönit; dabei wird Glaserit aufgezehrt, die Lösung behält ihre Zusammensetzung, während sie an vier Salzen gesättigt ist, und ändert sich erst wieder nach Verschwinden des Glaserits. Bei den sechs aufeinander folgenden Stadien liegen neben Chlornatrium nunmehr folgende Salze vor, die wir, anschließend an die Lösungen mit konstanter Zusammensetzung *A* bis *N* an der Umrandung des Sättigungsfeldes, mit folgenden Buchstaben bezeichnen wollen:

P. Glaserit $K_3Na(SO_4)_2$, Schönit $MgK_2(SO_4)_2 6H_2O$, Chlorkalium;
Q. Leonit $MgK_2(SO_4)_2 4H_2O$, Schönit, Chlorkalium;
R. Leonit, Magnesiumsulfathexahydrat, Chlorkalium;
S. Magnesiumsulfatpenta- und -hexahydrat, Chlorkalium;
T. Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat, Chlorkalium;
V. Karnallit $MgKCl_3 \cdot 6H_2O$, Magnesiumsulfattetrahydrat, Chlorkalium;
W. Kristallisationsendpunkt (s. oben).

Diese sechs Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

P. Sättigung an Glaserit, Schönit, Chlorkalium und Chlornatrium. Auf $1000 H_2O$:

	26.2 Na_2Cl_2	15.77 K_2Cl_2	18.61 $MgCl_2$	11.46 $MgSO_4$	(nach 45 Stunden bei 24.9°)
	26.14 „	15.95 „	18.42 „	11.57 „	(„ 55 „ „ 25°)
Mittel	26 Na_2Cl_2	16 K_2Cl_2	18½ $MgCl_2$	11½ $MgSO_4$	

Q. Sättigung an Leonit, Schönit, Chlorkalium und Chlornatrium. Auf $1000 H_2O$:

	19.44 Na_2Cl_2	14.67 K_2Cl_2	25.61 $MgCl_2$	14.55 $MgSO_4$	(nach 55 Stunden $d_4^{25} = 1.286$)
	19.27 „	14.65 „	25.72 „	14.54 „	(„ 75 „ „ = 1.286)
Mittel	19½ Na_2Cl_2	14½ K_2Cl_2	25½ $MgCl_2$	14½ $MgSO_4$	

R. Sättigung an Leonit, Magnesiumsulfathexahydrat, Chlorkalium und Chlornatrium. Auf $1000 H_2O$:

	17.44 Na_2Cl_2	13.17 K_2Cl_2	30.45 $MgCl_2$	13.6 $MgSO_4$	(nach 115 Stunden $d_4^{25} = 1.288$)
	17.05 „	13.14 „	30.33 „	13.56 „	(„ 125 „ „ = 1.288)
Mittel	17 Na_2Cl_2	13 K_2Cl_2	30½ $MgCl_2$	13½ $MgSO_4$.	

S. Sättigung an Magnesiumsulfatpenta- und -hexahydrat, Chlorkalium und Chlornatrium. Auf $1000 H_2O$:

	7.82 Na_2Cl_2	6.66 K_2Cl_2	62.62 $MgCl_2$	5.13 $MgSO_4$	(nach 140 Stunden $d_4^{25} = 1.291$)
	7.82 „	6.66 „	63.11 „	5.05 „	(„ 215 „ „ = 1.293)
Mittel	8 Na_2Cl_2	6½ K_2Cl_2	63 $MgCl_2$	5 $MgSO_4$.	

T. Sättigung an Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat, Chlorkalium und Chlornatrium. Auf $1000 H_2O$:

	$2.38 Na_2Cl_2$	$6.2 K_2Cl_2$	$67.87 MgCl_2$	$4.77 MgSO_4$	(nach 165 Stunden $d_4^{25} = 1.293$)
	2.39 „	6.22 „	69.14 „	4.82 „	(„ 180 „ $d_4^{25.05} = 1.2936$)
Mittel	$2^1/_2 Na_2Cl_2$	$6 K_2Cl_2$	$68 MgCl_2$	$5 MgSO_4$.	

V. Sättigung an Karnallit, Magnesiumsulfattetrahydrat, Chlorkalium und Chlornatrium. Auf $1000 H_2O$:

	$2.41 Na_2Cl_2$	$6.21 K_2Cl_2$	$67.98 MgCl_2$	$4.8 MgSO_4$	(nach 135 Stunden $d_4^{25} = 1.2938$)
	2.4 „	6.22 „	67.94 „	4.81 „	(„ 150 „ $d_4^{25.05} = 1.2939$)
Mittel	$2^1/_2 Na_2Cl_2$	$6 K_2Cl_2$	$68 MgCl_2$	$5 MgSO_4$.	

Wir bemerken, daß die Lösungen *T* und *V* so nahe zusammenfallen, daß die Analyse keine sichere Differenz aufweist.

II. Graphische Darstellung sämtlicher bei Sättigung an Chlornatrium bei 25° erhaltenen Daten und Anwendung zur Feststellung des qualitativen und quantitativen Kristallisationsgangs.

Stellen wir zunächst die oben erhaltenen Daten tabellarisch zusammen. Die angeführten Lösungen sind an Chlornatrium und an den in der ersten Kolumne angeführten drei Salzen gesättigt; sie enthalten neben 1000 Molekülen Wasser die in Molekülen oder Doppelmolekülen in den anderen Kolumnen angegebenen Salzmengen. Letztere sind derart umgerechnet, daß das Natrium als Chlorid veranschlagt ist. Das übrige ist als Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat angeführt. Selbstverständlich ist hiermit nicht gemeint, daß die betreffenden Verbindungen gerade in dieser Form in der Lösung vorhanden sind, sondern die gewählte Ausdrucksweise der quantitativen Zusammensetzung empfiehlt sich zur graphischen Darstellung.

Sättigung an:	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$
P. Glaserit, Schönit und KCl	26	16	$18^1/_2$	$11^1/_2$
Q. Leonit, Schönit und KCl	$19^1/_2$	$14^1/_2$	$25^1/_2$	$14^1/_2$
R. Leonit, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und KCl	17	13	$30^1/_2$	$13^1/_2$
S. $MgSO_4 \cdot 6$ und $5H_2O$ und KCl	8	$6^1/_2$	63	5
T. $MgSO_4 \cdot 5$ und $4H_2O$, Karnallit und KCl	$2^1/_2$	6	68	5
W. $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, Karnallit und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$^1/_2$	$^1/_2$	100	5

Zur graphischen Darstellung wollen wir nun ganz das frühere Verfahren anwenden[1]; wir verweisen also auf die frühere Beschreibung und führen in Fig. 3, Tafel 3 die damaligen Resultate an, wodurch die Umrandung *BFGCHJK LMNADE* des Sättigungsfeldes gegeben war.

[1] Seite 77.

Wir tragen jetzt die neuen Daten ein, unter Berücksichtigung, daß Chlorkalium von *O* nach rechts, also auf *OB* abgemessen wird (in Millimetern pro Doppelmolekül), Magnesiumsulfat in entgegengesetzter Richtung, Magnesiumchlorid auf *OA* (beide in Millimetern pro Molekül). Der Punkt *Q* z. B., entsprechend

$$1000H_2O\ 19^1/_2Na_2Cl_2\ 14^1/_2K_2Cl_2\ 25^1/_2MgCl_2\ 14^1/_2MgSO_4,$$

liegt, indem $14^1/_2K_2Cl_2$ nach rechts und $14^1/_2MgSO_4$ nach links einander aufheben, auf *OA*, und zwar $25^1/_2{}^{mm}$ von *O* entfernt. Die so erhaltenen Punkte *P*, *Q*, *R*, *S*, *T*, *W* ergeben in geeigneter Weise durch Linien verbunden, die von *N*, *D* und *F* ausgehen, die Kristallisationsbahnen, die sich im Kristallisationsendpunkt *W* treffen. Der Kristallisationsgang entspricht dem früheren Prinzip[1] und ist durch die Richtung der Pfeile angegeben.

So ist ohne weiteres:

NADW das Sättigungsgebiet des Bischoffits.

Wird dann rechts von der großen Kristallisationsbahn der Punkt *E*, wo Sättigung an Karnallit, Chlorkalium (Sylvin) und Chlornatrium vorliegt, mit *T*, wo überdies noch Sättigung an Magnesiumsulfat besteht, verbunden, so wird:

WDET das Sättigungsgebiet des Karnallits,
ETSRQPFB dasjenige des Sylvins.

Links von der großen Kristallisationsbahn kann *M* mit *T* verbunden werden, da in beiden Punkten Sättigung an Chlornatrium, Magnesiumsulfattetra- und -pentahydrat besteht, und so wird:

NWTM das Sättigungsgebiet des Magnesiumsulfattetrahydrats.

Wird nun auch *L* mit *S* verbunden, wo in beiden Fällen Sättigung an Chlornatrium, Magnesiumsulfatpenta- und -hexahydrat besteht, so wird:

MTSL das Sättigungsgebiet des Magnesiumsulfatpentahydrats.

Die Anwendung der Daten auf irgendeine gegebene, an Chlornatrium gesättigte Lösung

$$1000H_2O,\ \alpha Cl_2,\ \beta SO_4,\ \gamma Na_2,\ \delta K_2,\ \varepsilon Mg,$$

wo

$$\alpha + \beta = \gamma + \delta + \varepsilon,$$

zur Beurteilung des Kristallisationsganges findet nun derart statt, daß Natrium in erster Linie als Chlorid und, reicht die Chlormenge nicht aus, dann der Rest als Sulfat, veranschlagt wird:

$$\gamma Na_2Cl_2,\ (\alpha - \gamma)Cl_2,\ \beta SO_4,\ \delta K_2,\ \varepsilon Mg.$$

[1] Seite 44 ff.

Das übrige wird z. B. durch Magnesiumchlorid, Chlorkalium und Magnesiumsulfat ausgedrückt:

$$(\varepsilon - \beta)MgCl_2\,,\ \delta K_2Cl_2\,,\ \beta MgSO_4\,.$$

Der diesen Daten entsprechende Punkt liegt dann etwa in *a* Fig. 3 Tafel 3. Zunächst scheidet sich dann nur Chlornatrium aus, und die begleitende Konzentrationsänderung entspricht, wie früher auseinandergesetzt, einer Entfernung vom Punkt, in dem Sättigung an Natriumchlorid allein vorliegt, also von O. Die so entstehende Linie schneidet dann in irgendeinem Punkt *b* (durch Konstruktion zu finden) die Sättigungsebene des Kaliumchlorids. Von nun an findet Ausscheidung von Chlorkalium und Chlornatrium statt, was graphisch einer Bewegung einer Linie *bc* entspricht, die sich von *B*, wo Sättigung an Chlorkalium und Chlornatrium allein, vorliegt entfernt. In *c* wird die Kristallisationsbahn getroffen, $MgSO_4$ erscheint, und weiteres Eintrocknen entspricht einer Bewegung *cSTW* entlang.

Quantitativ sind ebenfalls sämtliche Ausscheidungen berechenbar. In dem Punkte *S* ist die Zusammensetzung der Mutterlauge gegeben:

$$1000H_2O\ 8Na_2Cl_2\ 6^1/_2K_2Cl_2\ 63MgCl_2\ 5MgSO_4\,.$$

Zwischen *a* und *S* wird nur Chlornatrium $MgSO_4$ und Chlorkalium ausgeschieden, und die Gleichung

$$\alpha Cl_2\ \beta SO_4\ \gamma Na_2\ \theta K_2 - xNa_2Cl_2 - yK_2Cl_2 = z(77^1/_2Cl_2\ 5SO_4\ 8Na_2\ 6^1/_2K_2)$$

erlaubt die Bestimmung der ausgeschiedenen Mengen, indem:

$$\beta = 5z,\ \ \gamma - x = 8z\ \text{und}\ \theta - y = 6^1/_2z.$$

Die bei weiterem Fortschreiten auf der Kristallisationsbahn ausgeschiedenen Salzmengen lassen sich für die beiden Punkte *T* und *W* in gleicher Weise feststellen. —

Wir haben schließlich wieder Herrn B a d e r zu danken für die Ausführung der hier mitgeteilten Löslichkeitsbestimmungen und Analysen.

XII. Das Magnesiumsulfatfünfviertelhydrat.

In einer früheren Arbeit[1] wurde mitgeteilt, daß Magnesiumsulfat beim Einengen einer magnesiumchloridhaltigen Lösung, durch die wasserentziehende Wirkung des allmählich konzentrierteren Chlormagnesiums, sich schon bei 25° statt als Heptahydrat als Hexa-, Penta- und schließlich als Tetrahydrat ausscheidet. Es handelt sich jetzt um die Bedingungen, unter denen diese Anhydrisierung noch weiter geht und bis zum Monohydrat führt, das in den Salzlagern bekanntlich als Kieserit auftritt. Wir sind bei dieser Untersuchung auf ein neues zwischenliegendes Magnesiumsulfatfünfviertelhydrat gestoßen, das wir also mit dessen Bildungsverhältnissen zunächst vorführen.

Wird eine magnesiumchloridhaltige Lösung von Magnesiumsulfat bei 25° eingeengt, so tritt, wie erwähnt, als letztes Produkt der Anhydrisierung Magnesiumsulfattetrahydrat auf, das sich auch in Berührung mit fest ausgeschiedenem oder zugesetztem Magnesiumchlorid längere Zeit ungeändert hält. Erst bei höherer Temperatur schreitet die Entwässerung bei Berührung mit Magnesiumchlorid spontan weiter. Das Differentialtensimeter läßt darauf schließen, indem oberhalb 40° die Maximaltension des Tetrahydrats diejenige einer an Tetrahydrat und Magnesiumchlorid gesättigten Lösung zu übersteigen anfängt. Das Dilatometer bestätigte diese Schlußfolgerung, indem die Mischung der beiden letztgenannten Salze in einem solchen oberhalb 40° eine allmähliche Ausdehnung zeigte, welche auf irgendeine Umwandlung hinwies. Entsprechend diesen Beobachtungen entstand beim Einengen einer magnesiumchloridhaltigen Magnesiumsulfatlösung, bei etwa 65°, nach Auftreten des Tetrahydrats ein neues Produkt, das sich auf dessen Kosten bildete.

Im Gegensatz zum Tetrahydrat, das sich leicht ungewöhnlich schön kristallinisch entwickelt, ist die Ausbildung des neuen Produkts eine recht unvollkommene; es liegt eine zu blumenkohlförmigen Gebilden verwachsene weiße Masse vor, die sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln gebildet herausstellt. Von der Mutterlauge befreit, durch Absaugen und Waschen mit Alkohol, zeigt sie sich chlorfrei, mit einer dem Bihydrat entsprechenden Wassermenge:

Gefunden 22.8 Prozent; berechnet für $SO_4Mg \cdot 2H_2O$: 23 Prozent.

Über die Existenz dieses Bihydrats lagen schon Andeutungen seitens

[1] Seite 69.

Millon, Hannay und Thomsen vor, die wir in einer früheren Abhandlung erwähnt haben[1].

Das so erhaltene Bihydrat hat jedoch nur eine vorübergehende Existenz, gehört also zu den nicht stabilen Formen, von welchen wir bei unserer Untersuchung Abstand nehmen können. Bei 65° wird alsbald die schneeweiße Masse durch ein etwas durchsichtigeres, grobkörniges und besser kristallisiertes Produkt ersetzt, und eine zweite Form tritt auf, die sich leicht reinigen läßt. Die Vermutung, daß hier Kieseritbildung eingetreten war, bestätigte sich nicht; die Ausbildung zeigt sich unter dem Mikroskop als eine ganz andere, das Salz geht bedeutend leichter in wässerige Lösung über, und auch die Analyse ergab, statt $MgSO_4 \cdot H_2O$ wie beim Kieserit[2], Zahlen, die sehr bestimmt auf $MgSO_4 \cdot {}^5/_4H_2O$ hinweisen. Diese etwas befremdende Zusammensetzung wurde bei wiederholter Darstellung wiedergefunden. Wir geben das diesbezügliche Resultat in der nachfolgenden Tabelle wieder:

Prozent H_2O	Prozent SO_3	dargestellt von:
15.6	67.1	van 't Hoff
15.2	67.2	Estreicher-Rozbierski
16	67.3	Dawson

Die Formel $SO_3Mg \cdot {}^5/_4H_2O$ und $SO_4Mg \cdot H_2O$ verlangen bzw.

Prozent H_2O	Prozent SO_4	
15.7	67.2	$SO_4Mg \cdot {}^5/_4H_2O$
13	69.4	$SO_4Mg \cdot H_2O$

Wir fügen hinzu, daß Millon[3] auf die Existenz eines Hydrats $MgSO_4 \cdot {}^3/_2H_2O$ schließt, indem Erhitzen des Magnesiumsulfats bei 110° bis 115° schließlich zu dieser Zusammensetzung führt, während erst bei 140° bis 180° Kieseritbildung erfolgt. Bei Wiederholung fanden wir aber, daß auch gerade dieser Versuch auf das Fünfviertelhydrat hinweist, indem genau nach Überschreiten der diesem Hydrate entsprechenden Zusammensetzung die Geschwindigkeit des Wasserverlustes bei 115° auf etwa ein Zehntel sinkt, wie aus nachstehenden Daten erhellt:

Zusammensetzung:	1.772	1.504	1.297	1.222	1.194	1.182	H_2O
Verlust pro Stunde:	0.119	0.103	(0.037)	0.014	0.011		H_2O

Indem hiermit die Existenz eines Fünfviertelhydrats festgestellt ist, wurde nunmehr die Temperatur genauer ermittelt, bei der es sich aus dem Tetrahydrat bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid bildet. Drei Dilatometer wurden angefüllt mit einer Mischung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und bzw.:

---

[1] Seite 69.

[2] Jahresberichte für Chemie und Physik 1860, 788; 162, 756; 1871, 1180. Precht und Wittgen, Berl. Ber. **14**, 2131.

[3] Ann. de chim. et de phys. (3) **13**, 134.

$MgSO_4$ $3.38H_2O$ (durch Eintrocknen von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ erhalten)
„ 1.9 „ („ „ „ „ „)
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$ und $MgSO_4 \cdot {}^5/_4H_2O$ eigens dargestellt und gemischt.

Das erste Dilatometer zeigte Erscheinungen, die dem obigen Befund beim Auskristallisieren entsprachen. Zunächst trat eine Umwandlung ein, die bei 45° unter allmählicher Ausdehnung, bei 44° unter allmählicher Kontraktion vor sich ging. Dies war offenbar die gegenseitige Verwandlung von Tetra- und Bihydrat. Dann aber trat (nach fünf Tagen) bei 44° plötzlich eine Ausdehnung ein, das Fünfviertelhydrat war aufgetreten und die Umwandlungstemperatur, jetzt von Tetra- in Fünfviertelhydrat, lag nunmehr bedeutend tiefer. Diese tieferliegende Umwandlungstemperatur wurde vom zweiten und speziell vom dritten Dilatometer sofort angezeigt. Sie liegt unterhalb 25°, was ein Tensimeterversuch bestätigte, wonach eine Mischung von $SO_4Mg \cdot 4H_2O$ und $SO_4Mg \cdot {}^5/_4H_2O$ bei 25° eine größere Tension aufwies, als die gesättigte Lösung von Tetrahydrat und Magnesiumchlorid zeigte. Dilatometrisch ließ die betreffende Temperatur sich als unweit 20° liegend feststellen. Das oben in dritter Linie angeführte Dilatometer, welches die schärfsten Anzeichen gab, zeigte:

bei 22° in 45 Stunden $5^{mm}.9$ Steigung
„ 18° „ 168 „ $1^{mm}.7$ Senkung.

In den bei 25° durchgeführten Bestimmungen spielt also auch das Fünfviertelhydrat eine kleine Rolle, bildet sich mit anderen Worten beim Kristallisieren ganz zuletzt nach dem Tetrahydrat aus, falls es in die Lösung hineingegeben wird oder das Einengen so langsam stattfindet, daß es sich spontan bildet. Die von uns früher untersuchte Lösung im Kristallisationsendpunkt, wo Sättigung an Tetrahydrat, Magnesiumchlorid, Karnallit und Chlornatrium vorliegt, ist also streng genommen an Fünfviertelhydrat übersättigt, so wenig jedoch, daß es innerhalb der Versuchsfehler liegt, wie aus nachstehenden Bestimmungen erhellt:

Sättigung an $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit und ClNa
nach 40 Stunden ${}^{25}_{4}d = 1.3513$ 1.8 Prozent SO_4
„ 80 „ „ $= 1.3512$ 1.78 „ „

Nach Beifügung von feingepulvertem Fünfviertelhydrat wird weiter geschüttelt:

nach 40 Stunden $d^{25}_{4} = 1.3512$
„ 90 „ „ $= 1.3515$ 1.79 Prozent SO_4;

also weder im spezifischen Gewicht noch im Schwefelsäuregehalt ist eine merkbare Änderung eingetreten.

XIII. Das Eintrocknen des Meereswassers bei 25°.

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Bildung der natürlichen Salzlager auf Verdampfung von Meereswasser beruht, und der Umstand, daß letzteres seine Bestandteile in einem über die ganze Erde konstanten Verhältnis enthält, hat uns veranlaßt, zunächst an Hand der gemachten Bestimmungen das Resultat des Einengens von Meereswasser zu verfolgen mit Rücksicht auf dessen Hauptbestandteile: Chlornatrium und die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium.

I. Historisches.

Die Ausscheidungen, welche sich beim Einengen des Meereswassers bilden, waren schon Gegenstand einer eingehenden Untersuchung seitens Usiglios[1], welche mit Rücksicht auf die technische Verwendung des Mittelmeerwassers bei Cette in Frankreich ausgeführt wurde. Die erste der beiden Abhandlungen enthält die Analyse des Meereswassers, die zweite die Angabe über das Resultat des systematischen Einengens bei 40°.

Wiederholung dieser Untersuchung war geboten, erstens weil die neuen Analysen des Meereswassers zu einem von Usiglios Resultat (s. Tabelle weiter unten) wesentlich verschiedenen Ergebnis führten, indem die ermittelte Kalimenge die von Usiglio gefundene um mehr als die Hälfte übersteigt. Dann aber liegt auch in unserer Behandlungsweise des Einengungsproblems eine prinzipielle Differenz vor. Usiglio bestimmt die Zusammensetzung des Meereswassers, eingeengt bis zur Ausscheidung von Chlornatrium (s. Tabelle unter Nr. 2) und dieselbe beim Auftreten von Magnesiumsulfat (Tabelle Nr. 3):

	100 gr	Spez. Gew.	NaCl (gr)	KCl (gr)	$MgCl_2$ (gr)	$MgSO_4$ (gr)
Nr. 1.	Meereswasser	1.0258	2.9424	0.0505	0.3219	0.2477
„ 2.	NaCl-Ausscheidung	1.21	22.223	0.405	2.442	1.8714
„ 3.	$MgSO_4$-Ausscheidung	1.32	12.105	2.497	14.796	8.676

Die weiteren Ausscheidungen, Magnesiumsulfathexahydrat, Schönit, Karnallit und Chlormagnesium, werden nur der Natur nach festgestellt.

In unserer Untersuchung ist das Meereswasser ein spezieller Fall; aus deren Ergebnis läßt sich nunmehr bei sämtlichen an Chlornatrium gesättigten Lösungen, die dann noch beliebige Mengen Kalium und Magnesium als Sulfate und

[1] Ann. et de Chim. de Phys. 1849 (3) **27**, 92 und 172.

Chloride enthalten, die Art und Reihenfolge der ausgeschiedenen Produkte feststellen. Zur Kenntnis deren respektiven Mengen sind dann nur noch zwei Bestimmungen notwendig, eine, wie sie auch Usiglio ausführte, bei der ersten dem Chlornatrium nachfolgenden Neubildung, also beim Auftreten von Magnesiumsulfat; eine zweite zur Feststellung der Zusammensetzung beim Eintreffen auf der Kristallisationsbahn.

II. Die Zusammensetzung des Meereswassers.

Da, wie schon oben betont, die relative Menge der im Meereswasser gelösten Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze sich konstant gezeigt hat, kommt es darauf an, die zuverlässigsten Meereswasseranalysen, in gleicher Weise umgerechnet, zusammenzustellen. Wir haben dazu das Mittel der von den im Nachstehenden verzeichneten Autoren erhaltenen Resultate, auf 100 Teile Chlor bezogen, gewählt; soweit auch Kalzium oder Brom in den Versuchsdaten enthalten waren, wurden deren respektive Mengen als Kalziumkarbonat und -sulfat und als Bromnatrium in Abzug gebracht. Zum Vergleich fügen wir das Resultat von Usiglio hinzu:

	K_2O	MgO	SO_3	Herkunft	Autor
	1.56	10.99	7.99	Mittelmeer	Usiglio
	2.43	11.07	7.21	Kattegat	Ekman[1]
	2.45	11.21	7.21	38° N. B. bis 66° S. B.	Dittmar[2]
	2.57	11.22	7.4	Sibirisches Meer	Pettersson[3]
	2.42	11.43	7.3	Mittelmeer	Natterer[4]
Mittel	2.47	11.23	7.28		

Drücken wir dies in äquivalenten Mengen aus unter Benutzung der von der Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft vorgeschlagenen Atomgewichte[5], welche wir auch fernerhin gebrauchen werden, so entsteht:

$$\frac{100}{70.9} = 1.4104 Cl_2 \quad \frac{2.47}{94.3} = 0.0262 K_2O \quad \frac{11.23}{40.36} = 0.2782 MgO \quad \frac{7.28}{80.06} = 0.0909 SO_3$$

und somit

$$1.4104 + 0.0909 - (0.0262 + 0.2782) = 1.1969 Na_2O.$$

Diese Zusammensetzung läßt sich durch die Summe von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium und Magnesiumsulfat wiedergeben:

$$1.1969 Na_2Cl_2 \;\; 0.0262 K_2Cl_2 \;\; 0.1873 MgCl_2 \;\; 0.0909 MgSO_4.$$

[1] Kongl. Svenska Akademiens Handl. Bd. 9 Nr. 4. 1870.
[2] Report on the scientific Results of the voyage of H. M. S. Challenger 1873/76.
[3] Contributions to the Hydrography of the Siberian Sea. Stockholm 1883.
[4] Kaiserl. Akademie der Wiss. in Wien. Math.-naturwiss. Klasse **54**, 99 (1892.)
[5] Berl. Ber. **31**, 2761.

Damit wir nun im Nachfolgenden immer mit einer ganz bestimmten Lösung zu tun haben und im Meereswasser nur die relative Menge, nicht aber die absolute Konzentration konstant ist, wollen wir uns eine den obigen Daten entsprechend zusammengesetzte Lösung wählen, soweit eingeengt, daß die Ausscheidung von Chlornatrium anfängt. Nach Usiglio (S. 98) enthält sie dann auf 100^{gr} 26^{gr}9414 Salzgemisch, wovon 22^{gr}223 Chlornatrium, also auf 1000 Mol. H_2O:

$$\frac{22.223 \cdot 1000 \cdot 18.02}{73.0586 \cdot 117} = 46.85 Na_2Cl_2.$$

Werden die anderen Bestandteile im oben angegebenen Verhältnisse genommen, so entsteht unter Abrundung der Chlornatriummenge auf $47 Na_2Cl_2$:

$$1000 H_2O \quad 47 Na_2Cl_2 \quad 1.03 K_2Cl_2 \quad 7.36 MgCl_2 \quad 3.57 MgSO_4.$$

Es sei bemerkt, daß die Art und relative Menge der beim Einengen ausgeschiedenen Produkte unabhängig von der absoluten Konzentration der Anfangslösung sind und also unser Schlußresultat durch die Tatsache, daß Usiglios Bestimmung für 40°, nicht für 25° galt, unberührt bleibt.

III. Qualitativer Kristallisationsgang.

Zur Feststellung des Kristallisationsganges haben wir jetzt nur die früher entwickelten Prinzipien anzuwenden und gehen dementsprechend zunächst auf die qualitative Seite des Problems über.

A. Magnesiumsulfat, das erste sich nach Chlornatrium ausscheidende Salz.

Benutzen wir dabei das früher Fig. 9 beschriebene Modell[1], so ist darin der Ort zu bestimmen, welcher der Zusammensetzung:

$$1000 H_2O \quad 47 Na_2Cl_2 \quad 1.03 K_2Cl_2 \quad 7.36 MgCl_2 \quad 3.57 MgSO_2$$

entspricht. Dazu ist vom Ursprung aus $3.57 - 1.03 = 2.54$ in Richtung der Magnesiumsulfat- und 7.36 in der Richtung der Magnesiumchloridachse abzumessen und $3.57 + 1.03 + 7.36 = 11.96$ vertikal nach oben. In der graphischen Darstellung, bekanntlich der horizontalen Projektion des Modells, entspricht dies einem Punkte *a*, 2^{mm}54 nach links und 7^{mm}36 nach oben. Das weitere Einengen unter Ausscheidung von Chlornatrium läßt dann offenbar das Verhältnis zwischen Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat ungeändert und entspricht demnach im Modell der Bewegung einer geraden Linie entlang, die in *a* anfangend, sich vom Ursprung *O* entfernt. In der Figur 4

[1] Seite 78.

Tafel 3 gibt dies eine Linie *ab* wieder, welche, rückwärts verlängert, durch *O* gehen würde. Dieselbe trifft im Modell irgendwo die Fläche für Sättigung von Kalium- oder Magnesiumsulfat resp. Chlorid und die an diese sich anschließenden Verbindungen, welches Eintreffen auf die Ausscheidung des ersten dem Chlornatrium nachfolgenden Salzes hinweist, also im natürlichen Salzlager den Anfang der Bildung von Abraumsalz bedeutet. Gleichzeitig wird durch das Modell angezeigt, um welches Salz es sich bei dieser neuen Ausscheidung handelt: das Eintreffen findet ganz in der Nähe von *JK* statt, wo Sättigung an Magnesiumsulfat vorliegt, und Ausscheidung dieses Salzes ist also von vornherein wahrscheinlich, läßt sich jedoch erst mit Sicherheit aus dem Modell ersehen, nachdem das Feld für Sättigung an Magnesiumsulfat in vollem Umfange umgrenzt ist. Die dazu notwendigen Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

X. Sättigung mit Chlornatrium, Magnesiumsulfatheptahydrat, Astrakanit und Schönit[1]. Auf $1000 H_2O$:

	24.1 Na_2Cl_2	5.87 K_2Cl_2	20.6 $MgCl_2$	29.68 $MgSO_4$	(nach 6 Stunden bei 24,8°)
	25.17 „	5,9 „	20.59 „	29.86 „	(„ 8 „ „ 25,05°)
Mittel	$24^1/_2$ Na_2Cl_2	6 K_2Cl_2	$20^1/_2$ $MgCl_2$	30 $MgSO_4$	

Y. Sättigung mit Chlornatrium, Magnesiumsulfatheptahydrat, Schönit und Leonit. Auf $1000 H_2O$:

	6.34 Na_2Cl_2	7.13 K_2Cl_2	46.99 $MgCl_2$	17.4 $MgSO_4$	(nach 280 Stunden $d_4^{24.95} = 1.3057$)[2]
	6.39 „	7.45 „	47.8 „	17.31 „	(„ 320 „ $d_4^{25} = 1.3059$)[3]
Mittel	$6^1/_2$ Na_2Cl_2	$7^1/_2$ K_2Cl_2	$47^1/_2$ $MgCl_2$	$17^1/_2$ $MgSO_4$	

Z. Sättigung mit Chlornatrium, Leonit, Magnesiumsulfathepta- und hexahydrat. Auf $1000 H_2O$:

	5.33 Na_2Cl_2	6.97 K_2Cl_2	50.03 $MgCl_2$	17.61 $MgSO_4$	(nach 200 Stunden $d_4^{24.94} = 1.303$)[3]
	5.34 „	6.97 „	49.83 „	17.6 „	(„ 250 „ $d_4^{25.2} = 1.3028$)[3]
Mittel	$5^1/_2$ Na_2Cl_2	7 K_2Cl_2	50 $MgCl_2$	$17^1/_2$ $MgSO_4$	

Tragen wir diese Resultate in das Modell ein, so ist das Magnesiumsulfatfeld durch eine *X*, *Y*, *Z*, *K*, *J* verbindende Linie allseitig abgegrenzt und die Notwendigkeit der Ausscheidung von Magnesiumsulfat als erstes Abraumsalz bei 25° ersichtlich. In der Figur sind die Daten entsprechend einzutragen, und vermittels einer vertikalen Projektion ist dann der Schnittpunkt *b*, in dem

[1] Diese Bestimmungen sind einer älteren Versuchsreihe entlehnt, als noch nicht während so langer Zeit gerührt wurde; das Natrium ist indirekt ermittelt. Die genaue Lage von Punkt *X* hat aber auf sämtliche Schlußfolgerungen einen nur untergeordneten Einfluß.

[2] Natrium direkt bestimmt; Magnesium als Differenz.

[3] Natrium und Magnesium direkt ermittelt in guter Übereinstimmung.

das Magnesiumsulfatfeld getroffen wird, zu ermitteln. Ein glücklicher Zufall erlaubt noch eine einfachere Konstruktion, auf die wir nachher zurückkommen. Wir fügen hinzu, daß tatsächlich bei 25° Magnesiumsulfatheptahydrat das erste Salz ist, das beim Einengen des Meereswassers dem Chlornatrium nachfolgt.

B. Eintreffen auf der Kristallisationsbahn unter Chlorkaliumausscheidung.

Beim weiteren Einengen kristallisiert also Chlornatrium und Magnesiumsulfatheptahydrat aus, das Verhältnis zwischen Kalium- und Magnesiumchlorid bleibt in der Lösung unverändert, $0.0262 K_2Cl_2 : 0.1873 MgCl_2$, was im Modell einer Bewegung in einer Ebene entspricht, welche durch die Linie OJ_1 der Lösungen geht, die neben Chlornatrium nur Magnesiumsulfat enthalten. Dieselbe bildet, von O ausgehend, links nach oben mit der Grundfläche einen Winkel von 45°. Durch diese Linie und b geht also die Ebene, welche sämtliche Lösungen enthält, in denen das Verhältnis zwischen Kalium- und Magnesiumchlorid $0.0262 K_2Cl_2 : 0.1873 MgCl_2$ ist. Betrachten wir also das Modell in einer Stellung derart, daß ab und OJ_1 zusammenfallen und verfolgt man den Weg, den, so gesehen, ab über die Sättigungsfläche zurücklegt, so entspricht diesem der Kristallisationsgang: zunächst wird die Grenze zwischen Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat überschritten, es scheidet sich nunmehr also letzteres neben Chlornatrium aus, man bleibt in derselben Ebene und gelangt schließlich zwischen S und R auf die Kristallisationsbahn, was anfangende Ausscheidung von Chlorkalium bedeutet.

Ohne Modell, mit Hilfe der Figur, kann man sich auf Grund einiger Überlegung einer einfachen Konstruktion bedienen. Der Weg, welcher bei Ausscheidung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium über das Feld $JXYZK$ zurückgelegt wird, entfernt sich vom Punkt J_1, der Sättigung mit Magnesiumsulfat und Chlornatrium allein entspricht. Dieser Punkt liegt auf der Verlängerung von KJ, in der Magnesiumsulfatachse. Andererseits ist aber zufällig in Z, mit der Zusammensetzung:

$$1000 H_2O \; 5^1/_2 Na_2Cl_2 \; 7 K_2Cl_2 \; 50 MgCl_2 \; 17^1/_2 MgSO_4$$

ein Verhältnis zwischen Kalium- und Magnesiumchlorid:

$$7 : 50 = 0.14,$$

das demjenigen in Meereswasser:

$$0.0262 : 0.1873 = 0.14$$

entspricht. Der betreffende Weg über das Feld *JXYZK* geht also durch *Z*, ist also, falls geradlinig angenommen, J_1Z. Damit ist gleichzeitig der Punkt *b* als Durchschnitt von J_1Z und *ab* gegeben, was die einfache Konstruktion ist, worauf oben angespielt wurde.

Modell und Konstruktion führen also zum Magnesiumsulfathexahydrat als zweite Ausscheidung, was auch der Versuch bestätigte. Zu bemerken ist, daß bei *Z* das Gebiet der Doppelsulfate von Kalium und Magnesium gestreift wird, indem bei *Z* Sättigung an Leonit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$, bei *Y* Sättigung an Schönit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$ besteht. Dies hängt wohl mit der Tatsache zusammen, daß Usiglio nach Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat beim Abkühlen Schönit beobachtete.

Der weitere Kristallisationsgang bis zum Eintreffen auf der Kristallisationsbahn läßt sich mit Hilfe der Figur am einfachsten darstellen, bei Berücksichtigung, daß das Verhältnis zwischen Kalium- und Magnesiumchlorid immer 0.0262 : 0.1873 = 0.14 bleibt. In *R* ist dasselbe 13 : 30.5 = 0.42, in *S* 6.5 : 63 = 0.1, zwischen beiden wird also, ziemlich in der Nähe von *S*, die Kristallisationsbahn getroffen in einem Punkte *c*, dessen ungefähre Lage sich durch Interpolation ermitteln läßt. Dieselbe weist auf die Ausscheidung von Chlorkalium hin, die wir tatsächlich bestätigen konnten und der beim weiteren Einengen in *T* Karnallit, schließlich in *W* Chlormagnesium folgt.

Zusammenfassend ist also der qualitative Kristallisationsgang folgender:

Andeutung in der Figur.		Ausscheidung von:			
1.	*ab*	ClNa			
2.	*bZ*	„	+ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$		
	Zc	„	+ „ 6 „		
3a.	*cS*	„	+ „ 6 „	+ ClK	
	ST	„	+ „ 5 „	+ „	
3b.	*TW*	„	+ „ 4 „	+ Karnallit	
4.	*W*	„	+ „ 4 „	+ „	+ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Zwischen *T* und *W* und schließlich in *W* ist nach der vorhergehenden Abhandlung[1] noch eine gewisse Ausscheidung von $SO_4Mg \cdot {}^5/_4H_2O$ zu erwarten. Sämtliche qualitative Schlußfolgerungen wurden durch den Versuch bestätigt.

IV. Quantitativer Kristallisationsgang.

Beim Verfolgen des quantitativen Problems haben wir unsere Aufmerksamkeit auf die zwei grundlegenden Erscheinungen gerichtet: den Anfang der Magnesiumsulfatausscheidung (Punkt *b* in der Figur) und das Eintreffen auf der Kristallisationsbahn (Punkt *c* in der Figur).

[1] Seite 94.

A. Zusammensetzung des Meereswassers beim Anfang der Magnesiumsulfatausscheidung bei 25°.

Durch Interpolation läßt sich aus den vorliegenden Daten schon ziemlich genau feststellen, welche die bei anfangender Magnesiumsulfatausscheidung obwaltende Zusammensetzung ist, und zwar durch eine Rechnung, welche der S. 102 vorgeführten einfachen Konstruktion des Punktes *b* in der Figur entspricht. Derselbe liegt in der Linie, welche *Z* und J_1 verbindet.

Die Zusammensetzung ist in *Z* auf $1000H_2O$:

$$5^1/_2 Na_2Cl_2 \; 7K_2Cl_2 \; 50MgCl_2 \; 17^1/_2 MgSO_4$$

Für J_1 läßt dieselbe sich durch eine kleine Extrapolation ermitteln aus *K* und *J* mit dem bzw. Salzgehalt auf $1000H_2O$ von:

$10^1/_2 Na_2Cl_2$ $53MgCl_2$ $15MgSO_4$ in *K*
und 26 „ 7 „ 34 „ in *J*

also KJ_1:

$$(26 + 15^1/_2 x)Na_2Cl_2 \; (7 - 46x)MgCl_2 \; (34 + 19x)MgSO_4$$

worin für J_1, wo $MgCl_2$ abwesend ist:

$$7 = 46x \text{ und } x = 0.152,$$

somit enthält die Lösung in J_1 auf $1000H_2O$:

$$28.4Na_2Cl_2 \; 36.9MgSO_4.$$

Wir haben dann zwischen J_1 und *Z* durch Interpolation den Punkt zu suchen, für welchen, wie im Meereswasser:

$$K_2Cl_2 + MgCl_2 : MgSO_4 = 0.0262 + 0.1873 : 0.0909,$$

also:

$$(5^1/_2 + 22.9x)Na_2Cl_2 \; 7(1 - x)K_2Cl_2 \; 50(1 - x)MgCl_2 \; (17^1/_2 + 19.4x)MgSO_4,$$

wo:

$$57(1 - x) : 17^1/_2 + 19.4x = 0.2135 : 0.0909$$
$$x = 0.155.$$

In *b* enthält die Lösung auf $1000H_2O$ demnach ungefähr:

$$9Na_2Cl_2 \; 5.9K_2Cl_2 \; 42.3MgCl_2 \; 20.5MgSO_4 \qquad (1)$$

Beim direkten Versuch wurde eine Lösung dargestellt, die Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat im Verhältnis wie im Meereswasser enthielt, so konzentriert jedoch, daß sie nach dem eben erwähnten Resultat nahezu an Magnesiumsulfat gesättigt war; Chlornatrium wurde etwas mehr zugegeben, also:

$$1000H_2O \; 10^1/_2 Na_2Cl_2 \; 5K_2Cl_2 \; 35.71MgCl_2 \; 17.35MgSO_4.$$

Bei 25° eingeengt bis auf Erscheinen von Magnesiumsulfatheptahydrat neben Chlornatrium, wurde nunmehr bei 25° mit diesen Salzen gerührt und analysiert; auf $1000H_2O$ waren vorhanden:

	$4.52Na_2Cl_2$[1]	$6.88K_2Cl_2$	$51.94MgCl_2$	$16.52MgSO_4$	(nach 95 Stunden $d_4^{25^0} = 1.3056$)
	4.24 „ [1]	7.16 „	52.77 „	16.55 „	(„ 150 „ $d_4^{24.91} = 1{,}3058$)
Mittel	$4.4Na_2Cl_2$	$7K_2Cl_2$	$52.4MgCl_2$	$16.5MgSO_4$.	

Wird jetzt mit Hilfe von J_1 interpoliert, so entsteht:

$(4.4 + 24x)Na_2Cl_2 \quad 7(1 - x)K_2Cl_2 \quad 52.4(1 - x)MgCl_2 \quad (16.5 + 20.4x)MgSO_4$,

worin:

$$59.4(1 - x) : 16.5 + 20.4x = 0.2135 : 0.0909$$
$$x = 0.192.$$

In *b* enthält die Lösung auf $1000H_2O$ demnach

$$9Na_2Cl_2 \quad 5.7K_2Cl_2 \quad 42.3MgCl_2 \quad 20.4MgSO_4, \qquad (2)$$

fast wie oben in (1) angegeben.

In dritter Linie haben wir eine Lösung dieser Zusammensetzung, jedoch ohne Chlornatrium, unter genauer Innehaltung der bei den anderen Salzen im Meereswasser bestehenden Verhältnisse, mit Chlornatrium und Magnesiumsulfatheptahydrat geschüttelt; das Resultat war:

	$8.58Na_2Cl_2$[1]	$6.78K_2Cl_2$	$42.27MgCl_2$	$18.3MgSO_4$	(nach 50 Stunden $d_4^{24.9} = 1.3007$)
	8.9 „ [1]	5.84 „	43.75 „	17.48 „	(„ 80 „ $d_4^{25} = 1.3004$)
	8.08 „ [1]	6.23 „	44.9 „	17.99 „	(„ 110 „ „ = 1.3009)
Mittel	$8.5Na_2Cl_2$	$6.3K_2Cl_2$	$43.6MgCl_2$	$17.9MgSO_4$	

Wird jetzt mit Hilfe von J_1 noch eine geringfügige Interpolation durchgeführt, so entsteht:

$(8.5 + 19.9x)Na_2Cl_2 \quad 6.3(1 - x)K_2Cl_2 \quad 43.6(1 - x)MgCl_2 \quad (17.9 + 19x)MgSO_4$,

worin

$$49.9(1 - x) : 17.9 + 19x = 0.2135 : 0.0909$$
$$x = 0.083.$$

In *b* enthält die Lösung auf $1000H_2O$ demnach:

$$10.2Na_2Cl_2 \quad 5.8K_2Cl_2 \quad 40MgCl_2 \quad 19.5MgSO_4. \qquad (3)$$

Als wahrscheinlichsten Wert wollen wir für Na_2Cl_2 das Mittel aus (1), (2) und (3), also $9.7Na_2Cl_2$ nehmen, ebenso für Kaliumchlorid, also $5.7K_2Cl_2$ und für Magnesiumchlorid und -sulfat statt der Mittelwerte bzw. 41.5 und 20.1, die davon

[1] Natrium ist direkt, Magnesium indirekt bestimmt.

kaum differierenden 40.8 und 19.8, welche unter Zugrundelegung des Chlorkaliums der Zusammensetzung des Meereswassers entsprechen; also Zusammensetzung des Meereswassers bei anfangender Magnesiumsulfatausscheidung bei 25°:

$$1000H_2O\ \ 9.7Na_2Cl_2\ \ 5.8K_2Cl_2\ \ 40.8MgCl_2\ \ 19.8MgSO_4.$$

B. Zusammensetzung des Meereswassers bei Anfang der Chlorkaliumausscheidung bei 25°.

Der zweite Punkt, welcher beim Einengen des Meereswassers eine Hauptrolle spielt, bezieht sich auf das Eintreffen in der Kristallisationsbahn bei *c* in der Figur, d. i. bei anfangender Kaliumchloridausscheidung. Auch in diesem Falle läßt sich die Zusammensetzung der Lösung annähernd durch Interpolation finden, indem nach S. 102 zwischen *R* und *S* die Lösung gesucht wird, in der das Verhältnis zwischen Kalium- und Magnesiumchlorid demjenigen im Meereswasser entspricht. Die respektive Zusammensetzung ist in *R* und *S* auf $1000H_2O$ bzw.

	$17Na_2Cl_2$	$13K_2Cl_2$	$30^1/_2MgCl_2$	$13^1/_2MgSO_4$	in *R*
und	8 „	$6^1/_2$ „	63 „	5 „	in *S*,

somit in den zwischenliegenden Lösungen:

$$(8 + 9x)Na_2Cl_2\ \ (6^1/_2 + 6^1/_2x)K_2Cl_2\ \ (63 - 32^1/_2x)MgCl_2\ \ (5 + 8^1/_2x)MgSO_4,$$

worin nunmehr, wie im Meereswasser:

$$6^1/_2 + 6^1/_2x : 63 - 32^1/_2x = 0.0262 : 0.1873$$
$$x = 0.21,$$

also enthält die gesuchte Lösung auf $1000H_2O$:

$$9.9Na_2Cl_2\ \ 7.9K_2Cl_2\ \ 56.2MgCl_2\ \ 6.8MgSO_4. \qquad (1)$$

Zur direkten Bestimmung wurde eine derart zusammengesetzte Lösung, die jedoch noch kein Chlornatrium und Chlorkalium zu enthalten braucht, mit diesen Salzen sowie mit Magnesiumsulfathexahydrat gerührt. Die Analyse ergab auf $1000H_2O$:

	$4.18Na_2Cl_2$[1]	$7.84K_2Cl_2$	$56.14MgCl_2$	$14.69MgSO_4$	(nach 100 Stunden	$d_4^{24.95} = 1.3086$)
	4.18 „ [1]	7.81 „	55.51 „	14.63 „	(„ 150 „	$d_4^{25.2} = 1.3077$)
Mittel	$4.2Na_2Cl_2$	$7.8K_2Cl_2$	$55.8MgCl_2$	$14.7MgSO_4$		(2)

Während also die Menge von Magnesium- und Kaliumchlorid den Erwartungen entspricht, ist bedeutend weniger Chlornatrium, dagegen mehr Magnesium-

[1] Das Natrium wurde direkt, das Magnesium indirekt bestimmt.

sulfat in Lösung vorhanden, was wohl darauf hinweist, daß die *R* und *S* verbindende Linie für Lösungen, welche an Chlornatrium, Magnesiumsulfathexahydrat und Kaliumchlorid gesättigt sind, bedeutend von der Geraden abweicht[1]. Jedoch ist das Verhältnis zwischen Kalium- und Magnesiumchlorid das richtige, und so entspricht (2) ohne weiteres der gesuchten Zusammensetzung bei anfangender Ausscheidung von Kaliumchlorid.

C. Verteilung der Meereswasserbestandteile über die verschiedenen, bei 25° sich ausscheidenden Salze.

Durch die vorangehenden und früher erwähnten Bestimmungen sind wir nunmehr imstande, die beim Eintrocknen des Meereswassers bei 25° entstehenden Bildungen quantitativ bis ins einzelne zu verfolgen. — Wir wollen diese Rechnung durchführen, dabei jedoch Abstand nehmen von dem verwickelnden Moment, das die gefundenen vier Hydrate des Magnesiumsulfats in sich schließen. Da letzteres in den natürlichen Salzlagern wesentlich in einer einzigen Form, und zwar als Kieserit, sich auszubilden scheint, wollen wir auch bei unserer Berechnung nur von Magnesiumsulfat ohne weitere Berücksichtigung der speziellen Hydratform handeln.

Folgende Daten bilden dann die Grundlage, berechnet auf $1000H_2O$, wobei jedoch jetzt Chlornatrium und Chlorkalium als Einzelmoleküle aufgeführt sind:

Figur	Sättigung an:	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$
a	NaCl	98	2.06	7.36	3.57
b	„ $MgSO_4$	19.4	11.6	40.8	19.8
c	„ „ KCl	8.4	15.6	55.8	14.7
T	„ „ „ Karn.	4.8	12.4	68	4.8
W	„ „ $MgCl_2$ „	0.4	1.2	100	4.9

Die Berechnung der fünf Ablagerungen, die sich bzw. zwischen *a* und *b*, *b* und *c*, *c* und *T*, *T* und *W*, schließlich in *W* bilden, findet nun wohl am einfachsten statt, indem der in der Mutterlauge zurückgbliebene Rest irgendeines ausgeschiedenen Salzes ermittelt wird:

1. (98 NaCl $7.36MgCl_2$ ...) wird

---

[1] Diese Vermutung wird bestätigt durch eine ältere Bestimmung der Löslichkeit bei Sättigung an Chlornatrium, Schönit, Magnesiumsulfathexahydrat und Chlorkalium ($1000H_2O$ $11Na_2Cl_2$ $9^1/_2K_2Cl_2$ $42^1/_2MgCl_2$ $16^1/_2MgSO_4$), wodurch wiederum ein Punkt der Linie für Sättigung mit letzten beiden Salzen gegeben ist; diese Bestimmung wurde jedoch nicht so oft wie sonst wiederholt, da sich später Übersättigung von Leonit in dieser Lösung herausstellte.

$\alpha(19.4$ „ 40.8 „ $\ldots)$, also $\alpha = \dfrac{7.36}{40.8}$

Chlornatriumrest $19.4\,\alpha = 3.5$

2. $\alpha(19.4\,NaCl\ 40.8\,MgCl_2\ 19.8\,MgSO_4 \ldots)$ wird

$\beta(\ 8.4$ „ 55.8 „ 14.7 „ $\ldots)$, also $\beta = \dfrac{40.8}{55.8}\,\alpha = \dfrac{7.36}{55.8}$

Chlornatriumrest $8.4\,\beta = 1.11$

Magnesiumsulfatrest $14.7\,\beta = 1.94$

3. $\beta(8.4\,NaCl\ 15.6\,KCl\ 55.8\,MgCl_2\ 14.7\,MgSO_4)$ wird

$\gamma(4.8$ „ 12.4 „ 68 „ 4.8 „ $)$, also $\gamma = \dfrac{55.8}{68}\,\beta = \dfrac{7.36}{68}$

Chlornatriumrest $4.8\,\gamma = 0.52$

Magnesiumsulfatrest $4.8\,\gamma = 0.52$

Chlorkaliumrest $12.4\,\gamma = 1.34$

4. $\gamma(4.8\,NaCl\ 12.4\,KCl\ 68\,MgCl_2\ 4.8\,MgSO_4)$ wird

$\delta(0.4$ „ 1.2 „ 100 „ 4.9 „ $)$ unter Abscheidung von $x\,MgCl_3K$ neben NaCl und $MgSO_4$,

also $12.4\gamma - 1.2\delta = x = 68\gamma - 100\delta$ $\delta = \dfrac{55.6}{98.8}\,\gamma = 0.0609$

Chlornatriumrest $0.4\delta = 0.02$

Magnesiumsulfatrest $4.9\delta = 0.3$

Karnallitrest $1.2\delta = 0.07$

Magnesiumchloridrest $98.8\delta = 6.02$

Hieraus ergibt sich die nachstehende Tabelle als Überblick des Gesamtresultats:

	NaCl	$MgSO_4$	KCl	Karnallit	$MgCl_2$
1.	94.5	—	—	—	—
2.	2.39	1.63	—	—	—
3a.	0.59	1.42	0.72	—	—
3b.	0.5	0.22	—	1.27	—
4.	0.02	0.3	—	0.07	6.02
	98	3.57	0.72	1.34	6.02
			2.06 (KCl + Karnallit)	7.36 (Karnallit + $MgCl_2$)	

Wir betonen zum Schluß, daß dieser quantitative Kristallisationsgang nur innegehalten wird, falls die sich bildenden Ausscheidungen der weiteren Berührung mit der Mutterlauge entzogen werden[1] und benutzen wiederum diese Gelegenheit, um Herrn Bader für die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen und Analysen zu danken.

[1] Seite 48 und 49.

XIV. Einfluß des Drucks auf die Tachhydritbildung.

I. Temperatur- und Druckschwankung bei der natürlichen Salzbildung.

Nachdem durch die Untersuchung des Kristallisationsgangs beim Meereswasser[1] die Sachlage bei 25° und Atmosphärendruck qualitativ und quantitativ festgestellt wurde, handelt es sich nunmehr um die bzw. Einflüsse von Temperatur und Druck. Bekanntlich ändern sowohl Temperatur wie Druck die Löslichkeit, und ist also unter beiden Einflüssen auch eine Änderung des Kristallisationsbildes zu erwarten. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß nur die relative Änderung der Löslichkeit von den verschiedenen Körpern in Betracht kommt, da ja, falls sämtliche Löslichkeiten unter Temperatur- oder Druckeinfluß einander. proportional variierten, der ganze Kristallisationsgang ungeändert bliebe. Der Einfluß der genannten Faktoren ist aber im allgemeinen von Körper zu Körper verschieden, indem derselbe mit der jeweiligen Wärmetönung und Volumenänderung beim Lösungsakt zusammenhängt, und so wird auch das Kristallisationsergebnis mit Temperatur- und Druckänderung variieren.

Die meist charakteristische Folge dieses Temperatur- und Druckeinflusses ist das Auftreten ganz neuer Körper, indem die durch genannte Faktoren geänderten Löslichkeitsverhältnisse beim Überschreiten gewisser Grenzen Übersättigung an neuen Substanzen veranlassen, die sich dann alsbald bilden, während sie sonst in Berührung mit der anderweitig gesättigten Lösung gerade durch irgendeine Umwandlung zugrunde gehen. Und so fällt dann jetzt das Hauptgewicht auf die bekannten Mineralien, welche bei 25° und Atmosphärendruck noch nicht auftreten: Kieserit, Löweit, Kainit und Langbeinit.

Zunächst haben wir uns dabei die Frage gestellt, ob die bei natürlicher Salzlagerbildung anzunehmenden Temperatur- oder aber die Druckeinflüsse in erster Linie zu berücksichtigen sind.

Die Temperaturverhältnisse können bei der natürlichen Salzbildung in ziemlich weiten Grenzen geschwankt haben; theoretisch liegen dieselben zwischen der kryohydratischen Temperatur der betreffenden auskristallisierenden Lösung und deren Siedepunkt unter dem obwaltenden Druck. Tatsächlich dürfte eine untere Temperaturgrenze von 25°, wie wir sie vorläufig bei unseren Versuchen

---

[1] Seite 97.

zugrunde legten, jedenfalls nicht zu tief gegriffen sein, während erst neulich mitgeteilte Beobachtungen an Salinen in Besançon[1] zeigen, daß sogar bei den gewöhnlichen Witterungsverhältnissen im Sommer in den tieferen Schichten ($1^{m}35$ unter Oberfläche) Temperaturen über 62° vorliegen. Eine Temperaturschwankung um etwa 40° ist also wenigstens zu berücksichtigen.

Angaben über den möglichen Druck bei der Salzausscheidung verdanke ich den privaten Mitteilungen des Herrn Dr. Precht, wonach im Staßfurter Lager mit einer Maximaltiefe von 1500^{m} zu rechnen ist. Entsprechend dem spezifischen Gewicht 1.2 bei anfangender Salzausscheidung[2], würde also höchstens mit folgendem Druck zu rechnen sein:

$$\frac{1500 \times 1.2}{10} = 180 \text{ Atmosphären.}$$

II. Vergleich von Temperatur- und Druckeinfluß bei Bildung von Tachhydrit und Mineralien im allgemeinen.

Nachdem also die Temperatur- und Druckschwankungen, um die es sich bei der Bildung von natürlichen Salzablagerungen gehandelt hat, erörtert sind, kommt es darauf an, zu ermitteln, welcher dieser beiden Faktoren auf die Bildungsverhältnisse den wesentlichen Einfluß gehabt hat. Wir haben mit Rücksicht hierauf ein bestimmtes im Salzlager vorhandenes Mineral, den Tachhydrit, näher untersucht und festgestellt, wie dessen Bildungstemperatur durch den Druck beeinflußt wird, um hernach zu erwägen, inwieweit die hieraus gezogenen Schlüsse sich für die sonstige Mineralbildung verallgemeinern lassen.

Die Wahl fiel auf das Doppelsalz Tachhydrit $(MgCl_3)_2Ca \cdot 12H_2O$, weil dessen Bildung aus den Einzelsalzen nach:

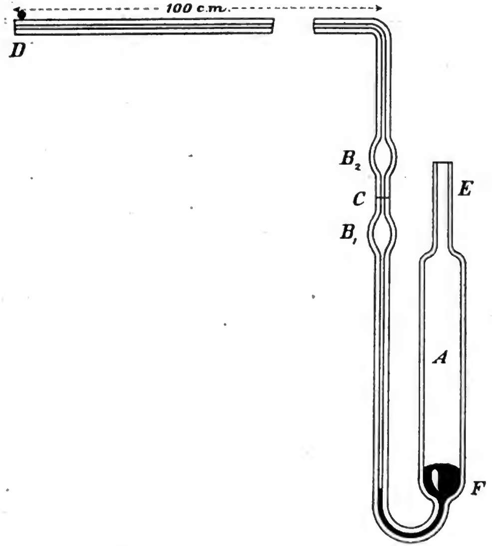
$$CaCl_2 \cdot 6H_2O + 2MgCl_2 \cdot 6H_2O = (MgCl_3)_2Ca \cdot 12H_2O + 6H_2O$$

bei der so leicht zugänglichen Temperatur von etwa 22° vor sich geht[3]. Wir fügen hinzu, daß bis dahin nur ein einziges Doppelsalz in dieser Richtung, und dieses nur qualitativ, untersucht wurde, und zwar Kupferkalziumazetat, das bei 77° und Atmosphärendruck unter Kontraktion zerfällt; nachgewiesen wurde, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings bei einem Druck von mehreren tausend Atmosphären, diese Spaltung in die Einzelsalze erfolgt[4].

[1] G. Ziegler, Prometheus, IX, 79, 1897.
[2] Seite 102.
[3] Seite 34.
[4] Spring und van 't Hoff, Zeitschrift für physikalische Chemie 1, 227.

Zwei Methoden zur Bestimmung des Druckeinflusses auf derartige Umwandlungserscheinungen liegen vor, die direkte und die auf die begleitende Volumänderung und Wärmetönung thermodynamisch sich gründende. Wir fanden das Resultat beider in ziemlich befriedigender Übereinstimmung, möchten uns jedoch auf die Mitteilung des direkten Versuchs beschränken, weil sich der-

Fig. 12.



selbe einfacher gestaltet und auch unserem Ziel einer möglichst experimentellen Behandlung mehr entspricht.

Zur direkten Bestimmung des Einflusses von Druck auf die Tachhydritbildung wurde das Manokryometer[1] benutzt, in welchem der Druck sich durch die die Umwandlung begleitende Ausdehnung spontan einstellt und bei ge-

[1] de Visser, Zeitschrift für physikal. Chemie **9**, 767; **13**, 139.

gebener Temperatur zu einem Gleichgewicht unter teilweiser Umwandlung führt. Der Apparat besteht aus einem Reservoir *A* von etwa 50^{cc} Inhalt, nach oben bei *E* verjüngt zu einem Rohre von etwa 5^{mm} und nach unten mit einem Glasrohr versehen, wie die Fig. 12 zeigt; dasselbe hat etwa 1^{mm} inneren Diameter, ist an zwei Stellen B_1 und B_2 zu einem etwa $0^{cc}.3$ fassenden Raum erweitert, während das horizontale Stück bis *D* etwa 1^{m} lang ist. Der ganze Apparat ist dickwandig, damit er einen Druck von wenigstens 20 Atmosphären aushält. Weiter ist noch bei *C* eine Marke und am horizontalen Teil eine Milimeterskala angebracht.

Der Apparat wurde kalibriert durch auswägen mit Quecksilber, wobei es sich um drei Teile handelte: 1. den Raum B_2 von der Marke *C* bis Teilstrich 0 der Skala, 2. den Wert eines Skalenteils und 3. den Inhalt des ausgezogenen Endes bei *D* bis zum letzten Teilstrich der Skala. Die letzte Messung konnte erst nach Benutzung des Apparats, welcher bei *D* zugeschmolzen wird, stattfinden.

Die Füllung des Apparats geschah, indem zunächst bei *E* Quecksilber eingegossen wurde bis zur Höhe *F*; durch schiefe Stellung wurde mit diesem Quecksilber das Seitenrohr bis *D* angefüllt und dann bei *E* eine Mischung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ eingetragen im von der Umwandlungsgleichung bestimmten Verhältnis[1]:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O + 1.188CaCl_2 \cdot 6H_2O$$
$$= 0.252(MgCl_2)_2Ca \cdot 12H_2O + 0.101(100H_2O\ 4.92MgCl_2\ 9.27CaCl_2).$$

Dann wurde über *E* ein kleines Reservoir mittels eines Gummipfropfens angebracht, welches die nach obiger Gleichung auftretende Lösung enthält, und während man den Inhalt von *A* bis $^1/_2{}^0$ unterhalb der Umwandlungstemperatur erhitzt, wird das Reservoir evakuiert; die Luft tritt aus *A* durch die Lösung in das Reservoir, und nach Aufhebung des Vakuums füllt sich *A* mit dieser Lösung an. Dann wird *E* gereinigt, indem zunächst etwas Lösung ausgesaugt und dann ein Baumwollbausch hineingebracht wird, an bestimmter Stelle vor der Lampe verengt, wiederum fast bis zu dieser Verengung mit Lösung angefüllt und bei derselben zugeschmolzen, alles während der Inhalt von *A* auf etwa 22^0 gehalten wird. Jetzt wird bei *D* geöffnet und *A* etwas über 22^0 erwärmt, bis durch die erfolgte Tachhydritbildung bei *D* eine Menge Quecksilber ausgetrieben ist, die der halben Umwandlung in *A* entspricht, falls das Quecksilber sich etwa halbwegs der Skala befindet. Dann wurde duch Abkühlung von *A* um einige Zehntelgrad das Quecksilberniveau scharf auf *C* eingestellt und bei *D* zugeschmolzen, unter gleichzeitiger Beobachtung von Temperatur

[1] Seite 36.

und Druck; es wurde dafür Sorge getragen, daß die Luft in *CD* durch P_2O_5 getrocknet war.

Bevor der Apparat verwendet wurde, war noch die Umwandlungstemperatur möglichst genau festzustellen, welche nach Kenrick bei 22° lag. Beim Arbeiten mit Beckmanns Apparat mit einer Mischung von 50^{gr} $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und 65^{gr} $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, d. h. in einem Verhältnis, welches der Umwandlungsgleichung entspricht, unter sorgfältigem Abhalten von atmosphärischer Feuchtigkeit, fanden wir (korr.):

Nr. 1 22°.4 Nr. 2 22°.399,

also 0°.4 höher als Kenrick. Das Außenbad, in das der Beckmann gestellt wurde, nachdem die Temperatur anzusteigen begann, war 0°.3 unterhalb der zu bestimmenden.

Das gefüllte Manokryometer wurde jetzt in ein größeres, etwa 80 l Wasser haltendes Bad eingetaucht, mit Rührer; das Regulieren bis auf tausendstel Grad wurde durch geeignetes Stellen von zwei kleinen Flammen bewirkt. Bei einem Versuch wurde so z. B. die Temperatur auf 22°.57 gehalten und gefunden, daß bei einem Quecksilberstand von 791^{mm} (entsprechend einem Druck von 12.11 Atmosphären) eine Rückverwandlung eintrat; bei 772^{mm} (entsprechend einem Druck von 11.05 Atmosphären) umgekehrt, während bei einer Zwischenstellung von 785^{mm} (entsprechend einem Druck von 11.76 Atmosphären) keine Verschiebung in vier Stunden eintrat. Der Druck wurde folgenderweise berechnet:

1. Inhalt von Marke bis Teilstrich 782.5:	0.41221 cc	
„ „ „ „ „ 786.8:	0.41302 cc	
also „ „ 785:	0.41268 cc	
2. Inhalt von Marke bis Ende (*D*):	0.45119 cc	
3. Reduzierter Barometerdruck beim Abschmelzen bei *D*:		761.9 mm
4. Temperatur beim Abschmelzen bei *D*:		22°.5
5. „ bei der Schlußbeobachtung:		± 22°.5

Also beobachteter Druck in Atmosphären:

$$\frac{761.9}{760} \; \frac{0.45119}{0.45119 - 0.41268} = 11.76$$

bei einer Temperatur von 22°.57. Bei Atmosphärendruck fand die Tachhydritbildung im selben Apparat bei 22°.385 statt, also eine Steigung der Umwandlungstemperatur um 0°.185 für 10.76 Atmosphären oder 0°.017 pro Atmosphäre.

Wir geben in nachfolgender Tabelle die in ähnlicher Weise mit drei verschiedenen Apparaten erhaltenen Resultate:

	Druckzunahme	Temperatursteigung	Steigung pro Atm.
Nr. 1. *a*)	11.76—1 Atm.	0°185	0°017
b)	11.54—1 „	0°185	0.0175
Nr. 2. *a*)	11.62—1 „	0.18	0.017
b)	11.13—1 „	0.18	0.018
Nr. 3. *a*)	15.64—3 „	0.205[1]	0.016
b)	3—1 „	0.035[1]	0.0175

Im Mittel steigt also die Temperatur der Tachhydritbildung durch eine Atmosphäre Überdruck um etwa 0°017 an.

Bei Anwendung dieser Tatsache zur Beantwortung der Frage, ob die Bildung der bei 25° und Atmosphärendruck nicht aufgefundenen Mineralien (Kieserit, Löweit, Kainit und Langbeinit) in erster Linie auf die anderen Temperatur- oder aber auf die anderen Druckverhältnisse zurückzuführen ist, sei zunächst betont, daß die 0°017 betragende Temperaturverschiebung pro Atmosphäre in anderen Fällen aus thermodynamischen Gründen, wenigstens der Größenordnung nach, ebenfalls vorliegt. Es handelt sich hier mit anderen Worten um Einflüsse, die demjenigen des Drucks auf den Schmelzpunkt an die Seite zu stellen sind und welche in den bis jetzt untersuchten extremsten Fällen zwischen 0°0073 (für Wasser) und 0°035 (für Paraffin) variieren. Im Tachhydrit liegt also gerade ein mittleres Verhältnis vor.

Hiernach ist also der Einfluß der Temperatur in erster Linie zu stellen; dabei handelt es sich, wie anfangs erwähnt, um mögliche Differenzen von über 40°, während die in Betracht kommenden 180 Atmosphären Maximaldruck nur einer Verschiebung von etwa 180 × 0°017 = 3° entsprechen würden.

---

[1] Diese Bestimmungen wurden mit einem Beckmann-Thermometer ausgeführt.

XV. Die Bildung von Glauberit bei 25°.

Bei den im Vorhergehenden mitgeteilten Untersuchungen über die Salzlagerausscheidungen wurden nur die leicht löslichen, in den natürlichen Lagern vorhandenen Verbindungen, also die Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie der Tachhydrit berücksichtigt. Es handelt sich nunmehr um die weniger löslichen Vorkommen im wesentlichen also um die Kalksalze, wie Gips, und die Borate, wie Borazit.

Im allgemeinen ist zunächst hervorzuheben, daß, entsprechend der geringen Löslichkeit der jetzt in Betracht kommenden Substanzen, unsere früheren Löslichkeitsbestimmungen durch Mitberücksichtigung dieser Substanzen nicht wesentlich beeinflußt werden und nur der kleine Betrag der von ihnen in Lösung gehenden Mengen hinzuzuziehen wäre. Die Hauptaufgabe wird aber jetzt, festzustellen, in welcher Form die wenig löslichen Verbindungen sich ausscheiden, wofür bei den Kalksalzen in erster Linie die nachstehend als Mineralvorkommen beschriebenen Verbindungen in Betracht kommen:

Anhydrit	$CaSO_4$
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Glauberit	$CaNa_2(SO_4)_2$
Syngenit	$CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$
Krugit	$Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$
Polyhalit	$Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
Mamanit	$Ca_3K_2Mg_2(SO_4)_6 \cdot 3H_2O$

Bei dieser Untersuchung haben wir uns zunächst wiederum auf die Temperatur von 25° beschränkt, und es handelt sich also darum, für jedes der obigen Mineralien in unserem auf Sättigung an Chlornatrium sich beziehenden Schema das Gebiet des Auftretens zu umgrenzen. Die dabei durchzuführenden Löslichkeitsbestimmungen boten eine willkommene Gelegenheit zur Kontrolle unserer früheren Daten.

In erster Linie wurden Glauberit und Gips in Untersuchung genommen, weil sich hier die Gleichgewichtsverhältnisse in Berührung mit Salzlösungen ziemlich leicht einstellen, und es ist uns gelungen, das Gebiet des Auftretens von Glauberit, einerseits von demjenigen des Gipses, andererseits von demjenigen des Syngenits umrandet, im wesentlichen zu umgrenzen.

I. Vorkommen und Darstellung von Glauberit.

Wie Herr Dr. Precht mir freundlichst mitteilt, wurde der Glauberit im Salzwerk „Leopoldshall" zuerst im Jahre 1887 in etwa 200^{m} Tiefe im Niveau der Wetterstrecke im älteren Steinsalz etwa 30^{m} vom Liegenden der Kalisalzlagerstätte und unter der Kieseritregion aufgefunden. Die Kristalle waren hier in eine $^{3}/_{4}{}^{m}$ starke und etwa 5^{m} über der Streckensohle liegende Steinsalzlage eingewachsen. Ebenso sind später in den tieferen Sohlen, z. B. im Querschlage Nr. 39 der 10. Etage (etwa 350^{m} tief), im Liegenden der Kieseritregion einzelne Glauberitkristalle im Steinsalz aufgefunden.

In Nr. 143 der 4. Etage tritt dagegen der Glauberit am Hangenden des Kainits über der Kalisalzlagerstätte unmittelbar unter dem Salzton in schwachen kristallinischen Lagen und teils in eine kristallinische Grundmasse unregelmäßig eingebetteten Kristallen auf[1].

Nach Fritzsche[2] wird Glauberit dargestellt, indem man 50 Teile Glaubersalz mit 25 Teilen Wasser und 1 Teil gefällten Gips unter Umrühren erhitzt. Bei etwa 80^{0} verwandelt sich der Gips in Nadeln von der Zusammensetzung $(SO_4)_2Na_2Ca \cdot 2H_2O$, welche alsbald von Glauberitrhomboedern ersetzt werden. Als noch geeigneter wird zur Verwandlung des Gipses in Glauberit eine aus 1 Teil Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser mit Glaubersalz bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung angegeben, die ebenfalls bei 80^{0} zu verwenden ist; da die Mutterlauge hier weniger Glaubersalz enthält, entsteht ein reinerer Glauberit.

Wir haben die Darstellungsweise dahin abgeändert, daß statt Gips Chlorkalziumlösung benutzt wurde und z. B. 53^{gr} trockenes Chlorkalzium mit 346^{gr} Glaubersalz, beide je in $^{1}/_{2}$ l Wasser gelöst, zusammengebracht wurden. Unter Umrühren und Einengen bei Siedehitze traten zunächst nach dem Gips die oben erwähnten Nadeln auf, und dann vollzieht sich die Umwandlung in Glauberit, deren Fortschritt durch mikroskopische Beobachtung einer Probe verfolgt wird; dieselbe war vollendet, als die Flüssigkeit auf die Hälfte ihres ursprünglichen Gewichts eingeengt war. Nach Filtration wurde die Mutterlauge entfernt, indem der Glauberit zunächst in verdünnten Alkohol (100^{cc} und 20^{cc} Wasser) und nach nochmaligem Filtrieren in gewöhnlichen Alkohol (100^{cc}) gebracht, wiederum filtriert, ausgepreßt und getrocknet wurde. Das bei mikroskopischer Beobachtung charakteristische und gut ausgebildete Produkt war nahezu chlor- und wasserfrei und enthielt 68 Prozent SO_4 statt der für $(SO_4)_2CaNa_2$ berechneten 68.6 Prozent. Die nachfolgenden Beobachtungen geben übrigens für die Darstellung wichtige Anhaltspunkte.

---

[1] Über sonstige Vorkommen siehe u. a. Ochsenius, Die Bildung der Salzlager, S. 84.

[2] Journal für praktische Chemie, 1857, 291.

II. Bildungsverhältnisse des Glauberits.

Wird Glauberit bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zusammengebracht, so erfolgt allmählich Zersetzung unter Lösung des Natriumsulfats und Ausscheidung von Gips, was sich bei mikroskopischer Beobachtung in charakteristischer Weise zeigt.

Ist die Menge des Wassers zur Lösung von Natriumsulfat ungenügend, so scheidet sich dasselbe als Glaubersalz aus, und beim Einhalten der geeigneten Mengenverhältnisse erstarrt der mit Wasser angerührte feingepulverte Glauberit allmählich zu einer steinharten Masse, indem sich nachstehende Umwandlung vollzieht:

$$CaNa_2(SO_4)_2 + 12H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O\,,$$

welche jedoch schon unterhalb 25° rückgängig wird.

Da es sich bei unserer Untersuchung um die Verhältnisse bei Sättigung an Chlornatrium handelt, wurden dieselben alsdann, und zwar bei 25°, verfolgt. Bei Sättigung an Chlornatrium zersetzt das Wasser noch immer den Glauberit unter Gipsausscheidung, jedoch nur bis zu einer gewissen, durch die Anhäufung des Natriumsulfats in der Lösung bedingten, Höhe, während umgekehrt eine daran reichere, mit Natriumchlorid gesättigte Lösung den Gips bis zur selben Grenzkonzentration des Natriumsulfats in Glauberit verwandelt. Wir haben zunächst diese Grenze festzulegen gesucht.

Eine bei 25° an Chlornatrium und Natriumsulfat gesättigte Lösung wurde während längerer Zeit mit Gips unter Zusatz von Chlornatrium und Glauberit gerührt, bis konstantes spezifisches Gewicht der Lösung eintrat; die Analyse ergab auf $1000H_2O$:

$54.18Na_2Cl_2$	$2.68Na_2SO_4$	$0.36CaSO_4$	(nach	175	Stunden	$d_4^{2498} = 1.2093$)
54.18 „	2.68 „	0.36 „	(„	210	„	$d_4^{25°} = 1.2087$)

Dann wurde, ausgehend von einer an Natriumsulfat ärmeren Lösung, mit den erwähnten Bodenkörpern gerührt und gefunden:

$54.49Na_2Cl_2$	$3.08Na_2SO_4$	$0.24CaSO_4$	(nach	133	Stunden	$d_4^{25} = 1.2091$)
54.15 „	2.9 „	0.26 „	(„	231	„	„ = 1.209)

Nehmen wir das Mittel der Beobachtungen, unter Abrundung auf halbe Moleküle und Weglassung des Kalziumsulfats, so entsteht:

$$1000H_2O\ 54Na_2Cl_2\ 3Na_2SO_4\,.$$

Zur Kontrolle dieses Resultats haben wir nach dessen Ergebnis eine Lösung dargestellt, dieselbe längere Zeit mit Glauberit in Berührung gelassen bei 25° und uns durch mikroskopische Beobachtung davon überzeugt, daß derselbe unverändert bleibt.

Wir sind dann zur Lösung der mehr allgemeinen Frage geschritten, nach den Existenzbedingungen des Glauberits, falls die Lösung nicht nur Natrium, sondern auch Kalium und Magnesium als Sulfate und Chloride enthält. Den Überblick über die hierbei vorliegende Aufgabe bekommt man an der Hand der früheren Figur[1], welche die sämtlichen Verhältnisse bei Sättigung an Chlornatrium darstellt.

Zur weiteren Feststellung der Grenze haben wir dann im Sättigungsfeld die Lösungen gesucht, welche ebenfalls mit Gips und Glauberit im Gleichgewicht sind und dazu auf rechnerischer Grundlage zunächst eine annähernde Schätzung gemacht und die sich daraus ergebenden Lösungen mit den geeigneten Bodenkörpern bis zur Einstellung des Gleichgewichts gerührt.

Die Rechnung gründet sich auf die Theorie der verdünnten Lösungen, wonach bei Sättigung an Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und Glauberit $CaNa_2(SO_4)_2$ folgende Beziehungen vorliegen:

$$C_{Ca} \cdot C_{SO_4} = k_1 \text{ und } C_{Ca} \cdot C^2_{Na} \cdot C^2_{SO_4} = k_2,$$

also:

$$C^2_{Na} \cdot C_{SO_4} = \frac{k_2}{k_1} = K,$$

d. h. das Produkt der Konzentration des Natriums zur zweiten Potenz und des Schwefelsäureions ist konstant. Diese Konstante ist dann aus der obigen Löslichkeitsbestimmung gegeben als:

$$K = 57^2 \cdot 3 = 9747.$$

Führen wir jetzt die entsprechenden Produkte für die Punkte *O*, *K*, *J*, *H*, *G*, *F*, *B*, *X* und *Y* an:

Punkt	C_{Na}	C_{SO_4}	$K = C^2_{Na} \cdot C_{SO_4}$
O	$55^1/_2$	0	0
K	$10^1/_2$	15	$1653^3/_4$
J	26	34	22984
H	49	$19^1/_2$	$46819^1/_2$
G	59	$14^1/_2$	$50474^1/_2$
F	$48^1/_2$	$4^1/_2$	$10585^1/_8$
B	$44^1/_2$	0	0
X	$24^1/_2$	30	$18007^1/_2$
Y	$6^1/_2$	$17^1/_2$	$7393^3/_4$

Voraussichtlich wird also in Berührung mit den Lösungen *J*, *H*, *G*, *F* und *X* der Glauberit ungeändert bleiben bzw. Gips sich darin verwandeln, mit den anderen dagegen unter Gipsabspaltung zerfallen, während zwischen-

[1] Figur 4 Tafel 3.

liegend, also auf *JK*, *JO*, *HO*, *GO*, *FB* und *XY* die Grenzlösungen aufzusuchen sind, welche weder Gips noch Glauberit verwandeln. Die Zusammensetzung dieser Lösungen läßt sich dann annähernd durch lineare Interpolation unter Benutzung des oben angegebenen *K*-Wertes feststellen.

In dieser Weise wurde z. B. für die zwischen *J* und *K* liegende Lösung gefunden:

$$1000 H_2O \quad 45.75 Cl_2 \quad 19.5 Na_2 \quad 26.45 SO_4 \quad 62.7 Mg.$$

Eine dieser Zusammensetzung entsprechende Lösung wurde nunmehr mit Chlornatrium, Magnesiumsulfatheptahydrat, Glauberit und Gips bei 25° gerührt, wobei anfangs unter Aufzehrung von Glauberit die Zusammensetzung sich änderte, alsbald sich jedoch, wie die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab, Konstanz einstellte bei Anwesenheit von durch das Mikroskop erkennbarem überschüssigem Glauberit. Die Analyse ergab auf $1000 H_2O$:

	$15.39 Na_2Cl_2$	$36.25 MgCl_2$	$20.24 MgSO_4$	(nach 43 Stunden $d_4^{25} = 1.2823$)
	13.84 „	37.7 „	19.76 „	(„ 63 „ „ $= 1.2814$)
Mittel	$14^1/_2 Na_2Cl_2$	37 $MgCl_2$	20 $MgSO_4$	.

Zur Bestimmung der zwischen *X* und *Y* liegenden Grenzlösung wurde zunächst wieder rechnerisch deren Zusammensetzung abgeschätzt, dabei aber die Tatsache benutzt, daß die Beziehung:

$$C_{Na}^2 \cdot C_{SO_4} = K$$

nur bei äußerster Verdünnung zutrifft und statt deren:

$$C_{Na}^p \cdot C^{SO_4} = K$$

gewählt, wobei dann aus den zwei obigen Bestimmungen:

$$C'_{Na} = 57 \quad \text{und} \quad C'_{SO_4} = 3$$
$$C''_{Na} = 14^1/_2 \quad „ \quad C''_{SO_4} = 20$$

sich ergibt:

$$C_{Na}^{1.4} \cdot C_{SO_4} = 850.$$

Durch lineare Interpolation zwischen *X* und *Y* wird unter Einführung dieser Bedingung als annähernd richtige Zusammensetzung erhalten:

$$1000 H_2O \quad 13^1/_2 Na_2Cl_2 \quad 22^1/_2 MgSO_4 \quad 7 K_2Cl_2 \quad 37 MgCl_2.$$

Eine so zusammengesetzte Lösung wurde nunmehr mit Chlornatrium, Magnesiumsulfatheptahydrat, Schönit, Glauberit und Gips bei 25° gerührt, wobei nur eine geringe Zusammensetzungsänderung eintrat. Die Analyse ergab auf $1000 H_2O$:

	12.5 Na_2Cl_2	19.2 $MgSO_4$	5.2 K_2Cl_2	35.6 $MgCl_2$	(nach 15 Stunden)
	13.8 „	20 „	4.5 „	37.2 „	(„ 45 „)
Mittel	13 Na_2Cl_2	19 $MgSO_4$	5 K_2Cl_2	36 $MgCl_2$	

Weil nur das Kalium von der Erwartung wesentlich abwich, wurde dessen Bestimmung nach 87stündigem Rühren wiederholt, wobei keine weitere Änderung eingetreten war, wiewohl noch Glauberit und Gips unter dem Mikroskop sich zeigten.

Leicht war jetzt die Feststellung der Grenzlösungen auf *OJ*, *OH* und *OG*, weil deren Zusammensetzung von derjenigen der direkt bestimmten auf *OC* so wenig abweicht, daß die Berechnung allein schon zu einer Zusammensetzung führt, welche sich beim Rühren mit den betreffenden Bodenkörpern nicht wesentlich mehr änderte. Diese Rechnung ergab:

	Cl_2	Ca_2	K_2	SO_4	Mg
Auf *OG*	55.39	56.3	2.27	3.18	—
„ *OH*	53.97	54.49	—	3.18	2.84
„ *OJ*	53.12	52.37	—	3.6	4.35

Die entsprechend dargestellten Lösungen wurden während 100 Stunden mit Chlornatrium, Gips und Glauberit bei 25° gerührt. Es zeigte sich unter dem Mikroskop der Glauberit noch unverändert vorhanden, während die Zusammensetzung der Lösung sich nicht wesentlich geändert hatte:

	Anfangs		Nach 100 Stunden	
	Cl	SO_4	Cl	SO_4
Auf *OG*	15.71 Prozent	1.22 Prozent	15.69 Prozent	1.33 Prozent
„ *OH*	15.48 „	1.3 „	15.4 „	1.34 „
„ *OJ*	15.29 „	1.41 „	15.24 „	1.42 „

Schließlich wurde die Grenzlösung auf *FB* gesucht, wobei ein ganz unerwartetes Resultat erhalten wurde. In Berührung mit der nach Rechnung dargestellten Lösung, deren Zusammensetzung nahezu derjenigen in *F* entsprach, fand eine tiefgehende Änderung im Gips und Glauberit statt unter Bildung von Syngenit $CaK_2(SO_4)_2H_2O$, wonach es sich also irgendwo zwischen *F* und *G* um Feststellung der Syngenitglauberit-Grenze handelt, welche einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt.

III. Graphische Darstellung der Resultate und Anwendung auf das Meereswasser.

Der Einblick in die jetzt erhaltenen Existenzbedingungen von Glauberit wird bedeutend erleichtert durch Eintragen der Resultate in die frühere Figur, welche die Löslichkeitsverhältnisse bei Sättigung an Chlornatrium darstellt

und von der in Fig. 1, Tafel 4 der Teil, welcher hier in Betracht kommt, in doppelter Größe vorgeführt ist.

Führen wir zunächst die Zusammenstellung der Grenzlösungen vor, berechnet auf $1000 H_2O$:

	Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	$MgSO_4$	Na_2SO_4
Auf *KJ* in *k*	14 1/2	37	—	20	—
„ *XY* „ *x*	13	36 1/2	5	19 1/2	—
„ *JO* „ *j*	52 1/2	1	—	3 1/2	—
„ *HO* „ *h*	54	—	—	3	1/2
„ *CO* „ *c*	54	—	—	—	3
„ *GO* „ *g*	53	—	2 1/2	—	3

Es sind dann in die Figur *k* zwischen *K* und *J* und entsprechend *x*, *j*, *h*, *c* und *g* einzutragen und in geeigneter Weise durch Linien, die willkürlich gerade gezogen werden, *kj*, *jh*, *hc*, *cg*, *gx*, *xk* und *xG* zu verbinden. So entsteht eine allseitig umschlossene, durch rote Farbe angedeutete Figur, welche den Lösungen entspricht, aus denen sich das Kalzium als Glauberit ausscheidet und welche nur noch nahe *F* bis zur Syngenitgrenze der Abrundung bedarf.

Der so gewonnene Einblick in das Gesamtverhalten gestattet nun die sofortige Entscheidung über die Mineralien, in deren Begleitung Glauberit sich bei 25° bildet; dieselben sind, neben Steinsalz (ClNa), Reichardtit ($SO_4Mg \cdot 7H_2O$), Schönit ($MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), Astrakanit ($MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$), Thenardit ($Na_2SO_4$) und Glaserit ($K_3Na(SO_4)_2$)[1].

In zweiter Linie zeigt sich, daß bei 25° eintrocknendes Meereswasser nicht zur Bildung von Glauberit führt, indem die Linie *azbcS* gänzlich außerhalb des Glauberitgebietes liegt, wiewohl nicht weit davon entfernt. Dies stimmt mit der Tatsache, daß Usiglio beim Einengen von Meereswasser als Kalksalz nur Gips beobachtete. Wir haben andererseits Lösungen, die der Zusammensetzung bei *a* und bei *b* entsprachen, also Meereswasser bei anfangender Chlornatriumausscheidung bzw. Magnesiumsulfatausscheidung, während längerer Zeit bei 25° mit Glauberit in Berührung gelassen und gefunden, daß letzteres allmählich unter Bildung von Gips aufgezehrt wird.

[1] In Wynne, Geology of the Salt-Range, Punjab. Memoirs Geological Survey of India. Vol. 14 (1878) werden tatsächlich Steinsalz, Reichardtit und Astrakanit als begleitende Mineralien angeführt.

XVI. Das Magnesiumkaliumsulfatfünfviertelhydrat.

Zur Beurteilung der Bildungsverhältnisse des in den Salzlagern vorkommenden Minerals Langbeinit $(SO_4)_3Mg_2K_2$, das seiner Zusammensetzung entsprechend, als Produkt der völligen Entwässerung von zwei Molekülen Magnesiumsulfat und einem Molekül Kaliumsulfat aufzufassen ist:

$$2MgSO_4 \cdot 7H_2O + K_2SO_4 = (SO_4)_3Mg_2K_2 + 14H_2O,$$

haben wir die stufenweise Entwässerung dieser Salzmischung verfolgt.

In dieser Hinsicht war schon bekannt, daß zunächst oberhalb -3^0 ein erstes Wassermolekül unter Bildung von Schönit[1] abgespalten wird:

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O + K_2SO_4 = (SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O + H_2O;$$

die ursprüngliche Mischung wird dadurch zu:

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O + (SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O.$$

Es erfolgt dann bei 41^0 Verlust von zwei Wassermolekülen seitens des Schönits unter Bildung von Leonit[2]:

$$(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O = (SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$$

und die ursprüngliche Mischung wird zu:

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O + (SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O.$$

Schließlich verliert bei 47°,2 das Magnesiumsulfat ein Wassermolekül[2], und es entsteht:

$$MgSO_4 \cdot 6H_2O + (SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O.$$

Von dieser Entwässerungsstufe ausgehend, haben wir den weiteren Weg bis zum Langbeinit verfolgt und sind dabei auf ein bis jetzt unbekanntes Zwischenprodukt gestoßen, das wir also zunächst in Untersuchung nahmen. Es stellte sich als ein eigentümliches Doppelsalz von der Zusammensetzung $(SO_4)_6Mg_4K_2 \cdot 5H_2O$ heraus, das dem auf dem Wege zur Kieseritbildung[3] gefundenen Magnesiumsulfatfünfviertelhydrat $(SO_4Mg)_4 \cdot 5H_2O$ an die Seite gestellt werden kann.

---

[1] van der Heide, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 419.
[2] Seite 81.
[3] Seite 94.

Die Bildung dieses neuen Doppelsalzes erfolgt beim Erwärmen einer Mischung von Magnesiumsulfathexahydrat und Leonit und zeigt sich im Dilatometer durch eine bedeutende Ausdehnung oberhalb 72°,5, welche unterhalb dieser Temperatur durch den umgekehrten Vorgang rückgängig wird. Die betreffende Umwandlung gehört, weil dieselbe ziemlich rasch vor sich geht, zu den leicht zu verfolgenden, und man bekommt sie auf einfacherem Wege beim Eintauchen eines Thermometers in die sich verwandelnde Salzmischung ebenfalls zu sehen. Dabei ist nicht einmal notwendig, von den obengenannten Salzen auszugehen, sondern es genügt, die Mischung von feingepulvertem Kalium- und Magnesiumsulfat, am besten eins auf vier Moleküle zu erwärmen, und zwar unter Öl zur Vorbeugung des Eintrocknens. Die obigen Umwandlungen vollziehen sich dann zunächst, und schließlich wird gegen 80° unter Umrühren infolge der in Rede stehenden Umwandlung das Ganze undurchsichtig weiß unter merkbarer Verflüssigung. Wird es dann in Baumwolle gestellt und mit eingetauchtem Thermometer gerührt, so zeigt sich ein allmähliches Sinken der Temperatur bis einige Grade unterhalb 72°,5; dieselbe steigt dann bei eintretender Rückverwandlung auf 72°,5 an und hält sich dort längere Zeit konstant unter merkbarem Erstarren der teilweise flüssigen Masse.

So leicht wie die Feststellung der Bildungstemperatur war, so schwierig war die Erkennung des gebildeten Produktes. Daß dasselbe nicht einfach aus einem der in der Mischung vorhandenen Salze entsteht, zeigte sich, indem beim Erwärmen von Magnesiumsulfathexahydrat oder Leonit allein die betreffende Umwandlung nicht eintrat:

Das Magnesiumsulfathexahydrat zeigt nach Versuchen von Herrn Estreicher-Rozbierski erst bei höherem Erhitzen zwei kurz nacheinander stattfindende Umwandlungen, deren Temperaturen sich nicht auseinander halten ließen und bei 77°,5 liegen; die erste derselben erfolgt unter Kontraktion, die zweite unter Ausdehnung; beide entsprechen wohl der Bildung des früher beschriebenen Penta- bzw. Tetrahydrats[1], welche nach dem dort erwähnten dicht einander folgen, indem auch beim Einengen einer magnesiumchloridhaltigen Lösung das Tetrahydrat dem Pentahydrat schnell nachfolgt.

Der Leonit seinerseits, allein erhitzt, zeigt nach Versuchen von Herrn Meyerhoffer erst bei 88° eine Umwandlung unter Ausdehnung, ohne dabei Wasser abzuspalten.

Die an der Mischung von Magnesiumsulfat beobachtete Umwandlung beruht also auf einer gegenseitigen Wirkung, und darauf weist auch die Zusammensetzung des Produktes, das wir aus der Lösung von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat im Überschuß oberhalb 72°,5 bei 80° erhielten. Sind in der

[1] Seite 69.

Lösung auf ein Molekül Kalium- vier Moleküle Magnesiumsulfat vorhanden, so bildet sich zunächst Leonit, dann der neue, in wohl ausgebildeten Nadeln kristallisierende Körper, worauf bei langsamem Einengen schließlich das Ganze unter Aufzehrung des Leonits erstarrt. Möglichst sorgfältig bei 80° von der Mutterlauge befreit und getrocknet, gab die Analyse folgendes Resultat von zwei Präparaten:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
H_2O	12.6	12.5	12.1
Mg	13.1	13.5	13.06
SO_4	64	64.9	64.37
K	10.8	10.7	10.47

welche Zahlen sehr annähernd auf die Zusammensetzung:

$$(SO_4)_5Mg_4K_2 \cdot 5H_2O$$

stimmen.

Die etwas auffällige Zusammensetzung legt die Vermutung nahe, daß es uns nicht vollkommen gelungen ist, die Mutterlauge zu entfernen und also eine Mischung vorlag. Bei der schwierigen Abtrennung der sehr konzentrierten Mutterlauge ist diese Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, wiewohl die Beobachtung unter dem Mikroskop auf annähernde Einheitlichkeit hinwies. Andererseits wird die erwähnte Zusammensetzung weniger befremdend bei Berücksichtigung derjenigen des früher isolierten Magnesiumsulfatfünfviertelhydrats:

$$(SO_4Mg)_4(H_2O)_5.$$

Dasselbe steht dem obigen Körper zur Seite, wie auch andere nunmehr bekannte Magnesium- und Kaliummagnesiumsulfate, die nur um ein Molekül Kaliumsulfat differieren:

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	und Schönit :	$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	„ Leonit :	$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
$4(MgSO_4) \cdot 5H_2O$	„	$Mg_4K_2(SO_4)_5 \cdot 5H_2O$.

XVII. Eine Beziehung in der Zusammensetzung der bei 25° an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigten Lösungen.

Im Diagramm[1] für die Löslichkeitsverhältnisse bei Sättigung an Chlornatrium und Anwesenheit von den Chloriden und Sulfaten von Kalium und Magnesium bei 25° ist nur für bestimmte Lösungen die Zusammensetzung festgestellt und durch Punkte eingetragen. Die dieselben verbindenden Linien und die hierdurch umgrenzten Flächen sind der Form nach zunächst unbekannt. Bei Beurteilung der diesbezüglichen Möglichkeiten zeigte sich, daß in der Fläche, welche Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium darstellt, eine sehr einfache Beziehung die verschiedenen Daten verknüpft, welche auf eine verhältnismäßig einfache Form dieser Fläche hinweist. In der Literatur fanden sich noch ein paar andere zur Prüfung der gefundenen Beziehung verwendbare Daten vor, die im erwähnten Diagramm nicht enthalten sind und demnach hier mit angeführt werden.

Die Beziehung zeigt sich, falls, wie bei Zugrundelegung des betreffenden Diagramms getan, die Zusammensetzung ausgedrückt wird in Molekülen Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium und Magnesiumsulfat auf 1000 Moleküle Wasser, dabei die ersten beiden Salze doppeltmolekular genommen, also allgemein:

$$1000H_2O\ aCl_2Na_2\ bCl_2K_2\ cCl_2Mg\ dSO_4Mg.$$

Es liegt dann folgendes Verhältnis vor:

$$b + \frac{c}{5} = \text{const.},$$

d. h. daß jedes eintretende Doppelmolekül Chlorkalium ein Fünftel Molekül Magnesiumchlorid verdrängt, und so erinnert diese Beziehung an diejenige von Engel, allerdings in viel einfacheren Fällen gefundene, wobei die Sättigung, z. B. an Chlorkalium, Anwesenheit eines anderen Chlorids Verdrängung veranlaßt in einfachen molekularen Verhältnissen.

Es seien nunmehr die Daten mitgeteilt:

---

[1] Figur 3 Tafel 3.

Sättigungen an:	Cl_2K_2	Cl_2Mg	$Cl_2K_2+\frac{Cl_2Mg}{5}$
ClNa und ClK[1]	19.5	0	19.5
ClNa, ClK und Glaserit[2]	20	0	20
„ „ und Karnallit[2]	5.5	70.5	19.6
„ „ Glaserit und Schönit[3]	16	18.5	19.7
„ „ Schönit und Leonit[3]	14.5	25.5	19.6
„ „ Leonit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$[3]	13	30.5	19.1
„ „ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 5H_2O$[3] .	6.5	63	19.1
„ „ $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ und Karnallit[3]	6	68	19.6
„ „ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$[4]	7.8	55.8	19
„ „ Schönit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$[4]	9.5	42.5	(18)
„ „ in 20 Prozent $MgCl_2$[1]	9.5	47.5	19

Bei sehr auseinandergehenden Werten für Chlorkalium, zwischen 5.5 und 20, sowie für Chlormagnesium, zwischen 0 und 70.5, hält sich also die Beziehung aufrecht für Bestimmungen, die von verschiedenen Beobachtern und zu verschiedenen Zeiten gemacht wurden, während der etwas kleinere eingeklammerte Wert 18 einer Bestimmung entlehnt ist, die auch schon dort als weniger sorgfältig durchgeführt in einer Fußnote erwähnt wird.

Sehr wahrscheinlich wird also, daß bei sämtlichen obigen Bestimmungen die Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium erreicht war und daß die Fläche, welche diese Sättigung im Diagramm darstellt, in der Richtung parallel *BE* (Fig. 3 Tafel 3) gerade ist, was den Einblick in den Kristallisationsgang wesentlich vereinfacht, da derselbe sich hauptsächlich in der Kristallisationsbahn vollzieht, welche zum größten Teil in dieser Fläche liegt.

---

[1] Precht und Wittgen, Berl. Ber. **14**, 1667.
[2] Seite 77.
[3] Seite 91.
[4] Seite 105.

XVIII. Gips und Anhydrit.

1. Das Halbhydrat von schwefelsaurem Kalk $CaSO_4 . \frac{1}{2}H_2O$.

In einer früheren Abhandlung[1] wurde festgestellt, unter welchen Umständen bei 25° aus kalkhaltigen Lösungen (welche, bei Sättigung an Chlornatrium, wechselnde Mengen von Magnesium und Kalium als Sulfate und Chloride enthalten) Kalziumsulfat als solches oder als Glauberit $(SO_4)_2CaNa_2$ sich ausscheidet. Nunmehr bleibt die Frage zu beantworten, in welcher Hydratform das Kalziumsulfat aus den betreffenden Lösungen austritt. Zu berücksichtigen sind dabei in erster Linie die drei bestbekannten Körper:

1. der Gips $CaSO_4 . 2H_2O$;
2. der Anhydrit $CaSO_4$;
3. das zwischenliegende Halbhydrat $CaSO_4 . \frac{1}{2}H_2O$.

Die diesbezügliche Literatur ist vor kurzem von Herrn Vater[2] zusammengestellt, und aus seinen sich daran anschließenden Versuchen geht als für uns wichtiges Ergebnis hervor, daß Kalziumsulfat aus gesättigter Magnesiumchloridlösung bei gewöhnlicher Temperaturals Gips, bei 40° jedoch als Halbhydrat zur Ausscheidung gelangt und also letzteres möglicherweise auch in unseren bei 25° ausgeführten Untersuchungen auftritt. Wir haben uns jedoch nicht auf die Verhältnisse bei 25° beschränkt, sondern ganz allgemein die Frage zu beantworten gesucht, unter welchen Umständen Kalziumsulfat als Gips, als Halbhydrat oder als Anhydrit auftritt, und bringen in dieser Mitteilung die vollständige Lösung in bezug auf die erstgenannten zwei Körper.

Im Prinzip ist die Frage nach Bildung der jeweiligen Hydratform eine Tensionsfrage, und zwar wird in Berührung mit Lösungen, welche eine größere Wasserdampftension als die Kristallwassertension des Gipses aufweisen, diese Hydratform die stabile sein; liegt die Tension der betreffenden Lösungen zwischen denjenigen von Gips und von Halbhydrat, so ist letzteres die stabile Form, während bei noch kleinerer Tension der Lösungen der Anhydrit dem stabilen Zustand entspricht. So einfach dieses Prinzip ist, so schwierig gestaltete sich dessen Anwendung im vorliegenden Fall durch die bei Bestimmung der

[1] Seite 114.

[2] Sitzungsber. der Preuss. Akad. der Wissenschaften 1900, 269.

Kristallwassertension in Gips auftretende Verzögerung, welche den gewöhnlichen Methoden erst nach längerer Zeit ein dann noch immerhin zweifelhaftes Resultat erlaubt. Die bisher diesbezüglich gemachten Beobachtungen sind deshalb sämtlich unsicher und zum größeren Teil unrichtig.

Führen wir zunächst diese Tensionsbestimmungen vor:

Precht und Kraut[1] fanden bei 100° eine allmählich (nach 14 Stunden bis 519^{mm}) ansteigende Tension und bezweifeln überhaupt das Auftreten eines festen Maximalwertes.

Lescoeur[2] findet bei 20° Werte, die zwischen $2^{mm}.8$ und 12^{mm} abwechseln und also vollkommen unsicher sind, während bei 100° nach sechstägigen Versuchen immerhin noch Schwankungen zwischen 670 und 716^{mm} vorliegen.

Le Chatelier[3] spricht sich dahin aus, daß gegen 110° die Maximaltension des Gipses einer Atmosphäre gleich wird, fügt aber hinzu, daß er wegen der langen Versuchsdauer die genaue Feststellung der Tension aufgab. Er findet dann gegen 128° die Umwandlungstemperatur des Gipses unter Bildung von Halbhydrat, woraus sich schließen ließe, daß bei dieser Temperatur die Maximaltension des Gipses derjenigen der gesättigten Gipslösung, d. i. also ungefähr derjenigen des Wassers bei derselben Temperatur, entspricht.

Wir fügen schließlich einen eigenen, 1897 von Herrn Donnan durchgeführten Versuch hinzu, der zeigt, daß bei Anwendung der gewöhnlichen Methode die Tensionsbestimmung kaum ausführbar ist. Bei 72° mit dem Bremer-Froweinschen Tensimeter arbeitend, wurde folgendes erhalten:

Zeit in Tagen	1	2	3	4	5	6	7
Tension in Millimetern	175	176.8	182.5	190.9	205	225.2	238.3
Zeit in Tagen	9	10	11	12	13	14	16
Tension in Millimetern	244.3	245.6	245.8	243.5	237.8	234.3	229.3
Zeit in Tagen	17	18	19	20	21	24	25
Tension in Millimetern	225.2	223.4	217.7	216.3	213.8	207.8	205.6
Zeit in Tagen	26	28	32	33	34	38	41
Tension in Millimetern	202.5	201.8	194.8	192.8	192.4	190.5	186.3
Zeit in Tagen	42	43	45	46	47		
Tension in Millimetern	187.3	188.3	186.1	186.3	186.3		

Anfangs steigt also die Tension des Gipses an, scheint nach elf Tagen konstant zu werden, sinkt dann aber wieder und stellt sich schließlich nach

[1] Ann. der Chem. und Pharm. **178**, 129 (1875).

[2] Recherches sur la dissociation des hydrates salins, 1888, 115.

[3] Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, 1887, 6.

anderthalb Monaten wiederum scheinbar konstant ein, ohne Garantie, daß hiermit der Endwert erreicht sei. Berücksichtigt man dazu, daß bei niederen Temperaturen die Einstellung noch mehr Zeit in Anspruch nehmen würde, so wird erklärlich, daß wir die damaligen Versuche aufgaben. Dann war auch der angewendete, bei 80 bis 90° teilweise entwässerte, 12 Prozent Wasser haltende präzipitierte Gips ein seiner Natur nach nicht scharf definierter Komplex, der vielleicht sogar instabile Modifikationen enthält, und so kam es zunächst auf die Reindarstellung des Halbhydrats an und dann auf das Beschleunigen der Maximaltensionseinstellung.

Darstellung des Halbhydrats des schwefelsauren Kalkes $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$.

Zur Reindarstellung des wohl kristallisierten Halbhydrats von schwefelsaurem Kalk wurde bis dahin Erhitzen von Gips mit gesättigter Kochsalzlösung in zugeschmolzenem Rohr empfohlen. Wir fanden, daß dieselbe schon gelingt bei kurzem Sieden von präzipitiertem Gips mit einer etwa halbgesättigten Kochsalzlösung. Weil aber dann beim Abkühlen Rückverwandlung in Gips eintreten kann und das Chlornatrium sich nicht so leicht vollständig entfernen läßt, empfiehlt sich statt Kochsalzlösung die gewöhnliche Salpetersäure: 50^{ccm} derselben (s. G. 1.4) wurden mit 20^{gr} Gips während etwa 18 Stunden bei 40° erwärmt; das Halbhydrat zeigt sich dann unter dem Mikroskop als schön ausgebildete prismatische Kristalle und läßt sich, nach Abgießen der Säure, durch Auswaschen mit Alkohol und nachheriges Trocknen leicht reinigen. Die Analyse ergab 6.23 Prozent Wasser, wie die Formel $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ verlangt. Mit Wasser befeuchtet, zeigen die Kristalle unter dem Mikroskop, nach teilweiser Lösung, sehr charakteristisch die Verwandlung in Gips, während sie beim Erhitzen unter Wasserverlust undurchsichtig werden.

Beschleunigung der Maximaltensionseinstellung.

Die Schwierigkeit der Tensionsbestimmung wird, wie erwähnt, durch verzögerte Einstellung der Gleichgewichtslage bedingt. Diese Schwierigkeit trat uns bei weiterer Bearbeitung des eigentlichen Mineralgebietes (bei Untersuchung der Kieserit- und Langbeinitbildung) in zunehmendem Maße entgegen und hängt wohl mit der allmählich zunehmenden Härte zusammen, welche offenbar jeder Änderung im inneren Zusammenhang entgegentritt. Wir haben also zunächst die Verwandlungen zu beschleunigen gesucht.

In erster Linie wurde eine benetzende wässerige Flüssigkeit angewendet, die bei genügender Konzentration imstande ist, Gips zu entwässern, und als

solche zunächst Schwefelsäure benutzt. Wir suchten die Konzentration derselben zu ermitteln, bei welcher weder Gips entwässert noch Halbhydrat in Gips verwandelt wird, um dann Regnaults Bestimmungen die Tension dieser Schwefelsäure und also auch diejenige des Gipses zu entnehmen. Schwefelsäure von verschiedener Konzentration wurde mit Marienglas in Berührung gelassen, wobei die konzentrierten Säuren das Marienglas alsbald unter auffallendem Trübewerden entwässern, während diese Substanz in den verdünnteren Proben klar bleibt. Nach einigen Tagen zeigt jedoch auch das Marienglas in den verdünnteren Säuren allmählich Andeutung von Entwässerung, und so verliert die Erscheinung an Schärfe.

Um die gesuchte Grenzkonzentration dennoch festzustellen, wurde die konzentriertere Säure nunmehr bei 25° mit präzipitiertem Gips gerührt und gleichzeitig die verdünntere, die Marienglas gar nicht mehr angriff, mit entwässertem (Handels-) Gips. Die tägliche Analyse zeigte zwar eine allmähliche Konzentrationsabnahme im ersten Fall und Zunahme im letzteren, jedoch war auch auf diesem Wege nach längerer Zeit kein befriedigendes Resultat zu erhalten.

In dritter Linie wurde dann Schwefelsäure von verschiedener Konzentration mit einer geringen Menge von verdünnter Chlorkalziumlösung (0.0042^{gr} $CaCl_2$ in 1^{ccm}) zusammengebracht und das nach einiger Zeit entstehende Kalziumsulfat mikroskopisch untersucht. Zwar entstand hierbei in den verdünnteren Säuren Gips, der sich bei zunehmender Säurekonzentration (wohl durch die mehr dickflüssige Konsistenz der Flüssigkeit) vorwiegend in Zwillingsform ausschied, während die konzentriertere das Halbhydrat und die sehr konzentrierte den Anhydrit lieferten, jedoch ließ auch hier die Schärfe des Endresultats zu wünschen übrig. Überdies ist es unsicher, ob die zuerst ausgeschiedene Form dem gesuchten Gleichgewichtszustand entspricht.

Als Ursache dieser Mißerfolge schien uns die geringe Löslichkeit des Gipses in der gewählten Schwefelsäure zunächst in Betracht zu kommen, da dieselbe offenbar die Einstellung des Gleichgewichtszustandes erschwert, und tatsächlich wurden die Resultate ganz auffallend günstiger bei Anwendung von Flüssigkeiten, welche den Gips besser lösen. Als solche kam dann die Salpetersäure in Anwendung, welche sich schon dadurch als geeignetere Flüssigkeit zeigte, daß Handelsgips in Berührung mit derselben (genügend verdünnt) viel schneller erhärtet als mit Wasser. Sofort ergab auch deren Anwendung die leichte, oben erwähnte Darstellungsweise des Halbhydrats, und auch die Bestimmung der Grenzkonzentration, wenigstens bei 50°, gelang ohne allzu großen Zeitaufwand:

Beim Rühren einer Säure der Zusammensetzung NO_3H $2.76H_2O$ mit dem Halbhydrat und etwas Gips stieg die Konzentration in zehn Tagen

auf NO_3H $2.33H_2O$, während die konzentriertere Säure NO_3H $1.43H_2O$ in derselben Zeit auf NO_3H $2.42H_1O$ sank. (Da die Dämpfe der heißen Salpetersäure den Gummiverschluß der zylindrischen Röhre, in der gerührt wurde, angreifen, verwendeten wir statt des Gummipfropfens einen umgekehrten Glockentrichter, der die Röhre genau abschloß und dessen genügend weiter Stiel den Rührer passend durchließ.)

War auch in dieser Weise der Zweck einer beschleunigten Einstellung erreicht, und zwar durch Anwendung einer lösenden Flüssigkeit, feine Verteilung des Gipses und Rühren, so fehlten doch bei Anwendung von Salpetersäure die Daten zur Feststellung der Tension. Dies wurde aber anders bei Anwendung von geeigneten Salzlösungen an Stelle der Salpetersäure.

I. Die Maximaltension des Kristallwassers in Gips.

A. Die Temperatur, bei welcher die Tension des Kristallwassers in Gips eine Atmosphäre erreicht (Siedepunkt des Gipses 101°5).

Schon aus den früher erwähnten Bestimmungen von Lescoeur und Le Chatelier geht als wahrscheinlich hervor, daß nicht weit oberhalb 100° die Tension des Kristallwassers in Gips eine Atmosphäre erreichen wird, ohne daß es jedoch den genannten Autoren möglich war, diese Temperatur genau festzustellen. Unter Anwendung unserer neuen, oben beschriebenen Hilfsmittel wurde das Resultat sofort scharf festgestellt.

Beim Kochen mit einer Chlormagnesiumlösung (Sp. 100°) verwandelte präzipitierter Gips sich alsbald in mikroskopisch erkennbares Halbhydrat; dasselbe fand bei Anwendung einer siedenden gesättigten Chlornatriumlösung (Sp. 107°) statt, und bei allmählicher Verdünnung ließ sich die Halbhydratbildung noch beim Sieden bei 103° beobachten. Da dieselbe in kochendem Wasser ausbleibt, liegt die gesuchte Temperatur zwischen 100° und 103°.

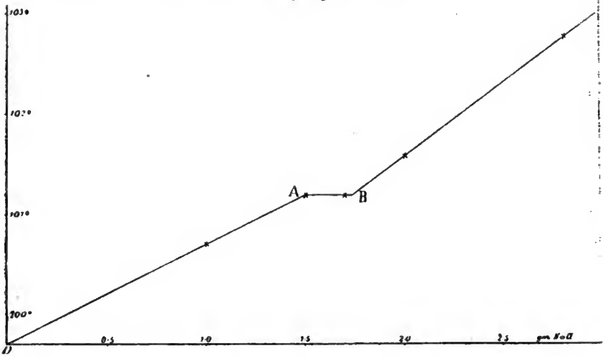
Die genauere Feststellung des betreffenden Punktes wurde dann unter Anwendung einer sehr einfachen Form von Beckmanns Siedeapparat erzielt. In ein zylindrisches Siedegefäß mit eingeschmolzenem Platindraht wurden etwa 10 bis 15^{gr} Glasperlen gebracht zwecks regelmäßigen Siedens. Dasselbe war etwa 2^{cm} über einer dicken Asbestplatte, die durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde, eingeklemmt, von einem Glasmantel und dieser von Asbest umgeben. Als oberer Abschluß war eine durchlochte Asbestplatte angebracht. Das Siedegefäß war mit einem kleinen Kühler verbunden, und

ein durch den Korkpfropfen gehendes Thermometer tauchte möglichst tief in die Flüssigkeit ein.

Wir gingen bei diesem Siedeverfahren von dem Prinzip aus, daß Zusetzen von Chlornatrium zu siedendem Wasser, bei Anwesenheit von Gips, zunächst eine der Chlornatriummenge ungefähr proportionale Steigung des Siedepunktes veranlaßt. Dann aber wird beim Entwässern des Gipses eine konstante Einstellung sich zeigen bis zur völligen Umwandlung in Halbhydrat; ähnliches läßt sich bei derselben Temperatur erwarten, falls umgekehrt mit einer konzentrierten Salzlösung und Halbhydrat unter allmählichem Zusatz von Wasser gearbeitet wird.

Es sei zunächst das Resultat der Beobachtung bei ansteigender Chlornatriummenge, unter Anwendung von 20^{gr} Wasser und 10^{gr} Gips mitgeteilt:

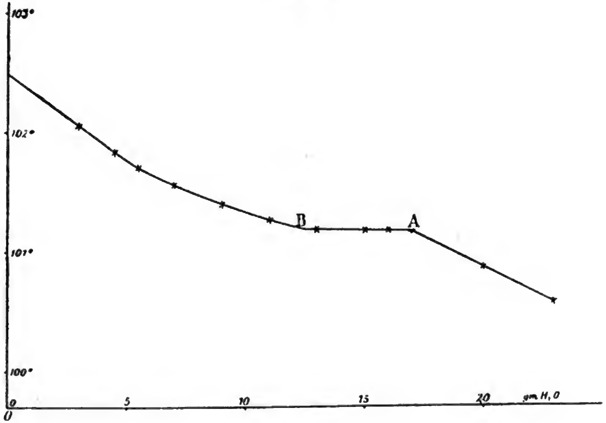
Fig. 13.



Chlornatriummenge in Gramm	Siedepunkt (korr.) bei $758^{mm}8$ Barometerdruck
0	99°95
1	100.95
1.5	101.71 fällt dann bis 101°45
1.7	101.63 „ „ „ 101.45
2	101.85
2.8	103.05
3,3	103.85

Die erwartete konstante Einstellung tritt also bei 101°45 ein, und auch die Rechnung zeigt, daß die Menge des zugesetzten Chlornatriums während dieser Periode konstanten Siedepunktes der angewandten Gipsmenge entspricht.

Fig. 14.



Beim Verdünnen der oben erhaltenen konzentrierten Salzlösung zeigte sich die betreffende Erscheinung bei derselben Temperatur:

Zugesetztes Wasser ccm	(Siedepunkt korr.) bei 758mm8 Barometerdruck
—	102°65
1	102.45
$2^1/_2$	102.23
$5^1/_2$	101.95
7	101.81
9	101.65
11	101.53
13	**101.45**
15	**101.45**

Zugesetztes Wasser ccm	(Siedepunkt korr.) bei 758mm3 Barometerdruck
16	**101.45**
17	101.43
20	101.15
23	100.85

Die Temperaturkonstanz zeigt sich wiederum bei derselben Temperatur 101°.45, und indem der Barometerstand beim Versuch 758mm.3 entsprach, hat also bei der gefundenen Temperatur das Kristallwasser in Gips die erwähnte Maximaltension.

Die Figuren 13 und 14 bringen die obigen Resultate (allerdings die unkorirgierten, um 0°.25 niedriger liegenden Temperaturen) in graphischer Darstellung, indem die zugesetzten Mengen von bzw. Natriumchlorid und Wasser vom Ursprung *O* ab nach rechts aufgetragen sind und die um 99°.95 (unkorrigiert 99°.7, Siedepunkt des Wassers bei 758°.3) verminderten Siedepunkte vertikal abgemessen sind. Die gesuchte Temperatur 101°.45 (unkorrigierten 101°.2) zeigt sich in beiden Kurven durch den horizontalen Teil *AB*.

B. Die Maximaltension des Gipses unterhalb 101°.5.

Siedepunktsbestimmung bei niederem Druck. In erster Linie wurde nun nach dem oben beschriebenen Siedeverfahren bei niederem Druck die Tension des Gipses bei tieferen Temperaturen bestimmt.

Bei einem Druck von 238mm.4 wurde der Siedepunkt einer Kochsalzlösung bei Anwesenheit von Gips ermittelt und nach jemaligem Züsatz von Kochsalz der Siedepunkt bei demselben Druck wiederum festgestellt. Ganz wie im obigen bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuch steigt der Siedepunkt anfangs, und zwar von 70°.4 bis 77°.3, um dann auf 77°.1 zu sinken und konstant zu bleiben.

Bei einem Druck von 319mm.8 steigt der Siedepunkt von 75°.35 auf 83°.55 und fällt dann auf 82°.75, wobei sich wiederum Konstanz zeigt.

Um unter vermindertem Druck zu arbeiten, wurde der oben erwähnte Beckmannsche Apparat benutzt. Das Siedegefäß war luftdicht durch Gummischläuche mit einem langen Wasserkühler verbunden, dessen oberes Ende durch ein starkes, senkrecht gebogenes Glasrohr mit einer möglichst großen starken Flasche in Verbindung stand, die ihrerseits mit der Wasserluftpumpe und einem Quecksilbermanometer verbunden war; nach dem Evakuieren erlaubt ein Hahn Abschluß.

Ein geeignetes Manometer läßt sich aus einem einfachen Glasrohr her-

stellen, das in eine mit Quecksilber gefüllte Schale taucht und dessen oberes Ende durch Vakuumschläuche mit der Pumpe verbunden ist. Da die Flüssigkeit schäumt und sehr unregelmäßig siedet, muß vorsichtig erhitzt werden.

Tensionsbestimmung bei niederer Temperatur. Bei nunmehriger Bekanntheit der Kristallwassertension bei zwei Temperaturen (101°45 und 77°1) war, an Hand einer später ausführlich zu entwickelnden Formel:

$$\log \frac{p_g}{p_w} = \frac{A}{T} + B,$$

worin p_g die Kristallwassertension des Gipses, p_w die Maximaltension des Wassers bei derselben Temperatur T (in absoluter Skala) die Tension auch bei anderen Temperaturen annähernd zu ermitteln, und, gestützt durch diese Andeutung, wurde nunmehr die Bestimmung auch bei tieferer bis zur gewöhnlichen Temperatur mit Erfolg durchgeführt.

Die Siedeversuche werden bei tieferen Temperaturen erschwert. Mit Chlornatriumlösung ist in dieser Richtung nicht weiterzukommen, weil die gesättigte Lösung erst oberhalb 76° den Gips zu entwässern vermag. Viel weiter führt zwar in dieser Hinsicht das Chlormagnesium, jedoch hat das hier zu erwartende unregelmäßige Sieden, das schon bei konzentrierter Chlornatriumlösung recht störend war, uns veranlaßt, zunächst, und zwar mit Erfolg, die Bestimmung im Frowein-Bremerschen Tensimeter an einer feingepulverten Mischung von präzipitiertem Gips und Halbhydrat vorzunehmen, angefeuchtet mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung.

Bei 50° ließ sich unter Anfeuchten mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Chlormagnesiumlösung die Tension verhältnismäßig leicht feststellen mit Quecksilber als Manometerflüssigkeit. Die Einstellung zeigte sich nach sieben Tagen konstant und entsprach (nach Anbringen der Luftkorrektur):

Nach	1	3	4	6	7	8	9	10	11	Tagen
	39	44	46.5	48	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	mm Quecksilber.

Bei 25° wurde, zur Zeitersparnis, noch etwas mehr Sorgfalt bei Herstellung der benetzenden Magnesiumchloridlösung angewendet, und deshalb zunächst Magnesiumchloridlösung verschiedener Konzentration mit Gips oder Halbhydrat gerührt. Mikroskopisch zeigte sich, daß die Lösung $MgCl_2\ 11.2H_2O$ das Halbhydrat nach dreitägigem Rühren in Gips, dagegen die Lösung $MgCl_2\ 10.8H_2O$ in derselben Zeit Gips in Halbhydrat verwandelt. Als benetzende Flüssigkeit wurde nun eine zwischenliegende Lösung benutzt und bei Anwendung von Öl als Meßflüssigkeit die Tension mit derjenigen der gesättigten Magnesiumchloridlösung verglichen. Innerhalb vier Tagen wurde konstante Einstellung erzielt (korrigierte Werte):

Nach	1	2	3	4	5	6 Tagen
	21	20½	20½	20	20	20 mm Öl.

Aus dem spezifischen Gewicht des Öls ($d_4^{25} = 0.092$), des Quecksilbers ($d_4^0 = 13.5936$) und der Maximaltension der gesättigten Magnesiumchloridlösung (nach Herrn von Euler 7.76) ergibt sich hieraus die Zahl $9^{mm}_{.}1$ bei 25°.

Vollständigkeitshalber fügen wir noch den Wert bei Zimmertemperatur (17°) bei, zu welchem nach längerem Stehen sowohl das bei 50° benutzte Quecksilbertensimeter als das bei 25° benutzte Öltensimeter führten. Ersteres ergab den korrigierten Wert $4^{mm}_{.}99$, letzteres (mit $6^{mm}_{.}5$ Öl = $0^{mm}_{.}43$ Quecksilberüberdruck; $4^{mm}_{.}61$ berechnete Tension der gesättigten Magnesiumchloridlösung) $5^{mm}_{.}04$.

C. Thermodynamische Beziehung zwischen Tension und Temperatur.

Bekanntlich sind die Maximaltensionen, falls auf den Dampf die Gesetze für verdünnte Gase anwendbar sind, durch folgende Beziehung mit der Temperatur verknüpft:

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \qquad (1)$$

worin, falls es sich um Wasser handelt:

$$\frac{dlp_w}{dT} = \frac{q_w}{2T^2},$$

q_w der latenten Verdampfungswärme für 18^{kg} entspricht. Bei Anwendung dieser Beziehung auf Gips:

$$\frac{dlp_g}{dT} = \frac{q_g}{2T^2} \qquad (2)$$

entspricht q der latenten Verdampfungswärme für 18^{kg} Kristallwasser aus Gips.

Durch Subtraktion von (1) und (2) entsteht:

$$\frac{dl\frac{p_g}{p_w}}{dT} = \frac{q_g - q_w}{2T^2} = \frac{q}{2T^2}, \qquad (3)$$

worin q der Wärme entspricht, die entwickelt wird, falls 18^{kg} Wasser sich mit Halbhydrat zu Gips verwandeln.

Wird dieser q-Wert in erster Annäherung als konstant angenommen, so entsteht nach Integration:

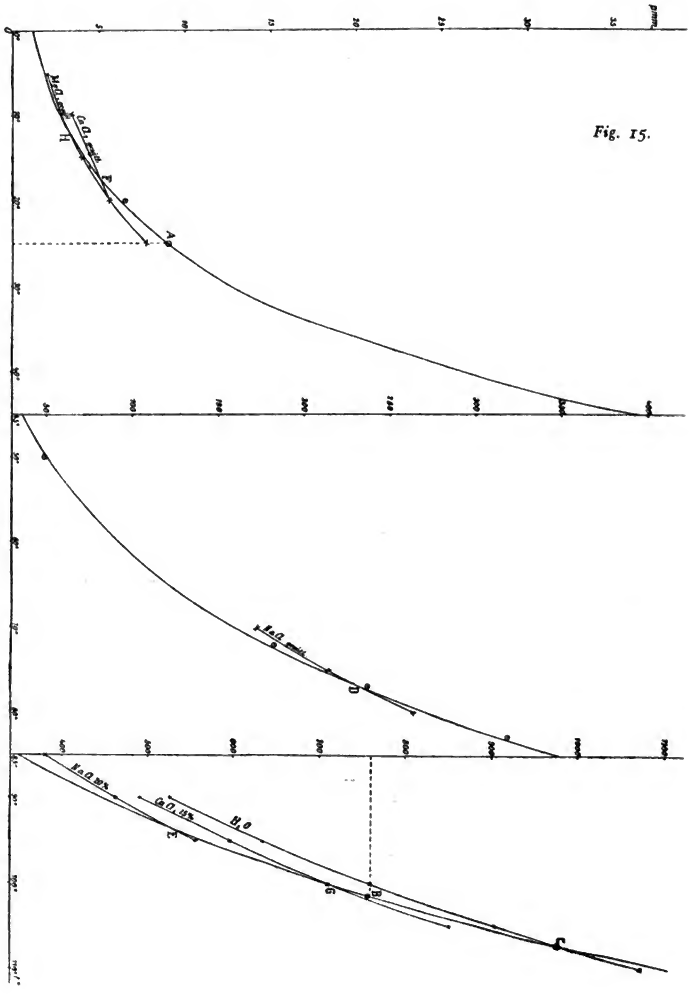


Fig. 15.

$$l\frac{p_g}{p_w} = -\frac{q}{2T} + \text{konst.}, \qquad (4)$$

welche Formel die Gelegenheit bietet, unsere Bestimmungen auch auf andere als die untersuchten Temperaturen auszudehnen. Nehmen wir als Grundlage der Berechnung:

$$T = 273 + 101{,}^{\circ}45 \qquad p_g = 758.8 \qquad p_w = 800.4$$
$$T = 273 + 25 \qquad p_g = 9.1 \qquad p_w = 23.52$$

so erhalten wir $q = 2614$

und
$$\log p_g = \log p_w + 1.493 - \frac{567.7}{t + 273} \qquad (5)$$

für die Tension des Kristallwassers bei t.

Der Wert q läßt sich nicht ohne weiteres vergleichen mit demjenigen, welchen Thomsen[1] erhielt als Hydratationswärme des bei 120° entwässerten Gipses, da hier nicht unser Halbhydrat entstanden war. Immerhin sei hinzugefügt, daß pro 18 Wasser die Hydratationswärme auf 2370 gefunden wurde, während Heß 2960 angibt.

Vergleichen wir weiter die Formel mit den gefundenen Werten in Millimetern Quecksilber, so entsteht folgendes:

Temperatur	Gefundene Tension	Berechnete Tension	Beobachter
17°	4.99	4.94	v. 'tH. u. Armstrong
20	2.8—12	6.24	Lescoeur
25	9.1	(9.1)	v. 'tH. u. Armstrong
50	49.5	49.96	„
72	183.6	179	Donnan
77.1	238.5	234.8	v. 'tH. u. Armstrong
82.75	319.8	312.8	„
100	670—716	710.8	Lescoeur
101.45	758.8	(758.8)	v. 'tH. u. Armstrong

Die richtigen Werte liegen also innerhalb der von Lescoeur angegebenen Grenze, und Donnan hat schließlich die richtige Maximaltension erhalten. Die Übereinstimmung unserer Resultate mit den berechneten Werten ist bei 17° und 50° eine fast vollkommene, während die geringen Abweichungen bei den unter vermindertem Druck ausgeführten Siedeversuchen ganz gut vom unregelmäßigen Sieden herrühren können. Wir wollen uns also auf den ge-

[1] Thermochemische Untersuchungen 3, 248.

fundenen Tensionsausdruck weiterhin stützen und führen die daraus hervorgehenden Werte von 5° zu 5° an:

Temperatur	Tension in Millimetern	Temperatur	Tension in Millimetern
0°	1.17	55°	68
5	1.84	60	91.4
10	2.78	65	121.6
15	4.21	70	160.7
20	6.24	75	210.2
25	9.1	80	272.4
30	12.7	85	349.7
35	18.7	90	446.3
40	26.3	95	564.8
45	36.4	100	710.8
50	50	105	887.8
		110	1104

Dieselben sind in Fig. 15 durch drei Kurvenstücke dargestellt, welche sich bzw. auf 0° bis 45°, 45° bis 80° und 80° bis 110° beziehen. Darin entsprechen *A* und *B* den grundlegenden Bestimmungen bei 25° und bei 760^{mm}.

II. Die Umwandlungstemperatur des Gipses.

A. Umwandlungstemperatur (Schmelzpunkt) des reinen Gipses bei 107° im geschlossenen Gefäß unter 970^{mm} Druck.

Eine direkte Schlußfolgerung der obigen Formel (5) ist, daß bei einer Temperatur, welche durch die Beziehung:

$$1.493 = \frac{567.7}{t + 273}$$

gegeben ist, auch:

$$p_g = p_w$$

wird, d. h. daß bei derselben die Maximaltensionen von Gips und Wasser gleich sind, wie *C* in Fig. 15 zeigt. Diese Temperatur (107°.2) hat aber, indem Gips in Wasser sich sehr wenig löst, noch eine andere Bedeutung: bei derselben fängt die Tension des Kristallwassers diejenige der gesättigten Gipslösung zu übersteigen an, d. h. bei derselben wird das Kristallwasser im zugeschmolzenen Rohr als flüssiges Wasser austreten, der Gips sich unter Teilschmelzung in Halb-

hydrat und Wasser verwandeln. Diese Temperatur ist nunmehr direkt mit dem Dilatometer aufgesucht, indem die betreffende Umwandlung nach den Daten über das spezifische Gewicht von einer Volumvergrößerung begleitet sein muß.

Da bei der gesuchten Temperatur schon etwas mehr als Atmosphärendruck vom Kristallwasser ausgeht, wurde das Dilatometer, gefüllt mit einer angefeuchteten Mischung von Gips und bei 120° dargestelltem Halbhydrat, mit Quecksilber beschickt, bis dasselbe in der Kapillare so hoch stand, daß etwa eine halbe Atmosphäre Überdruck ausgeübt wurde. Indem dann die Kapillare zugeschmolzen wurde, entwickelte sich bei der durch Erwärmen bis über 100° erfolgten Ausdehnung ein Druck von etwa drei Atmosphären.

Wie die wiederholt beobachteten Verzögerungserscheinungen bei der Gipsverwandlung erwarten ließen, trat die Verwandlung erst bedeutend oberhalb 107°, und zwar zunächst bei 120°, ein. Nachdem dieselbe sich vollzogen hatte, wurde sie bei gewöhnlicher Temperatur bis etwa zur Hälfte rückgängig gemacht und jetzt oberhalb 100° von Grad zu Grad untersucht. So wurde gefunden:

bei	107°.75	steigt das	Quecksilber	6^{mm}	pro	Stunde
„	106.75	fällt „	„	2^{mm}	„	„

wonach also die gesuchte Temperatur tatsächlich bei ungefähr 107° liegt. Indem dieselbe als Schmelzpunkt des Gipses bezeichnet werden kann, gehört der Gips zu denjenigen Körpern, deren Schmelzpunkt (107°) oberhalb des Siedepunktes liegt (101°.45). Die Temperatur 128°, bei welcher nach Le Chatelier[1] Gips eine große Wärmemenge absorbiert, ist wohl der durch die oben erwähnte Verzögerung um mehr als 20° erhöhte Schmelzpunkt.

Eine eigentümliche, bisher nicht hervorgehobene, jedoch aus den Tatsachen hervorgehende Folge der Verwandlung von Gips in Halbhydrat zeigt sich in der Löslichkeitskurve des Gipses. Bekanntlich ändert die Löslichkeit des Gipses sich anfangs wenig mit der Temperatur, steigt von 0.178 Prozent bei 0° bis 0.216 Prozent bei 37°.5 etwas an, sinkt dann bis 100° auf den ursprünglichen Wert 0.18 Prozent. Wie schon früher nachgewiesen wurde, hängt dieser Zeichenwechsel der Löslichkeitsänderung mit demjenigen der bei der Lösung absorbierten Wärme zusammen, welche anfangs positiv ist, um dann, bei 37°.5 durch Null gehend, negativ zu werden. Dann aber zeigt sich, und diese Tatsache hängt mit der bis jetzt nicht hervorgehobenen Halbhydratbildung zusammen, nach 107° eine plötzlich verstärkte Löslichkeitsabnahme, und bei 140° enthält die gesättigte Lösung[2] nur noch 0.078 Prozent.

[1] Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques 1887, 9.
[2] Tilden und Shenstone, Phil. Trans. 1884, 31.

B. Auftreten des Halbhydrats des Kalziumsulfats bei niederer Temperatur (Schmelzpunktserniedrigung des Gipses).

Bei der nunmehrigen Bekanntheit der Kristallwassertension im Gips läßt sich dessen Auftreten als Halbhydrat allseitig überblicken.

Zunächst die Anwendung auf unsere Spezialuntersuchung, also das Auftreten von Gips und Halbhydrat bei 25° bei Anwesenheit der Meereswassersalze. Indem die Tension des Gipses bei 25° größer ist als diejenige der gesättigten Magnesiumchloridlösung, wird derselbe aus einigen der früher durch das Löslichkeitsdiagramm dargestellten Lösungen als Halbhydrat sich ausscheiden, und zwar aus sämtlichen Lösungen, deren Tension bei 25° kleiner ist als 9^{mm}.1. Die zur Feststellung dieses Gebiets notwendigen Messungen werden demnächst veröffentlicht werden.

Eine zweite Anwendung bezieht sich auf die Ermittlung der Temperatur, bei der Gips bei Anwesenheit von Salzen oder deren Lösungen sich in Halbhydrat verwandelt. Dazu ist nur notwendig, die Temperatur zu ermitteln, bei der die Tension dieser Lösungen unterhalb derjenigen des Gipses zu sinken anfängt. Handelt es sich um Zusatz von Salzen ohne weiteres, so ist dieselbe Betrachtung auf deren gesättigte Lösung anzuwenden. Wir werden auf diesem Wege eine ziemlich große Zahl von schon vorliegenden Bestimmungen treffen, die unsere früheren Resultate bestätigen.

Bildung des Halbhydrats bei Anwesenheit von Chlornatrium.

Indem für Chlornatrium die Tension der Lösungen ermittelt wurde, läßt sich aussagen, was in Berührung mit denselben bei verschiedener Konzentration zu erwarten ist.

Handelt es sich um Gips und Chlornatrium ohne weiteres, so kommt die Tension der gesättigten Chlornatriumlösung in Betracht, und wo dieselbe diejenige des Gipses überschreitet, wird Chlornatrium den Gips in Halbhydrat verwandeln. Folgende Daten in Millimeter Quecksilber erlauben den Einblick:

	Tension des Gipses	Tension der gesättigten Chlornatriumlösung[1]
75°	210.2	214
80	272.4	263.3

[1] Nicol, Phil. Mag. **22**, 502.

Die Tension der betreffenden Lösung fängt also bei etwa 76° (Fig. 15, *D*) diejenige des Gipses zu übersteigen an. Im Einklang damit fanden wir, daß noch bei 77°,1, Chlornatrium den Gips in Halbhydrat verwandelt. Handelt es sich um Chlornatriumlösungen von bestimmter Konzentration, so läßt sich die Bildungstemperatur des Halbhydrats in derselben Weise ermitteln und findet in einigen schon vorliegenden Löslichkeitsdaten eine willkommene Bestätigung.

Geben wir zunächst die Daten für eine 20 prozentige Chlornatriumlösung (20 Chlornatrium auf 100 Wasser):

	Tension des Gipses	Tension der 20prozentigen Chlornatriumlösung[1]
90°	446.3	462
95	564.8	556.7

Tensionsgleichheit tritt also bei etwa 93°,3 ein (Fig. 15, *E*). Diese Schlußfolgerung wird anscheinend bestätigt durch die Löslichkeitsbestimmungen von Tilden und Shenstone[2]:

Temperatur	Prozent $CaSO_4$	Temperatur	Prozent $CaSO_4$
20°	0.823	101°	0.682
44	0.83	130	0.392
67	0.832	165	0.25
85	0.823		

Sehr auffallend tritt hier in der anfangs horizontalen Löslichkeitskurve oberhalb 85° ein Knick unter stark abfallender Löslichkeit auf, welcher wohl durch Auftreten des Halbhydrats veranlaßt wird, was wir tatsächlich bei 95° in der 20 prozentigen Chlornatriumlösung beobachteten.

In dritter Linie seien einige mit Meereswasser ($3^1/_2$ prozentiger Chlornatriumlösung) von Cousté ausgeführte Bestimmungen benutzt[3]. Die Daten bezüglich der Tension sind folgende:

	Tension des Gipses	Tension der $3^1/_2$prozentigen Chlornatriumlösung[4]
100°	710.8	744
105	887.8	887.4

Auch hier entspricht einem Knick in der Löslichkeitskurve die unweit 105° erwartete Umwandlung. Die Löslichkeit des Gipses ist in $3^1/_2$ prozentiger

[1] A. a. O.

[2] Royal Soc. Proc. **38**. 333.

[3] Ann. Min. (5), **5** 80.

[4] Wüllner, Pogg. Ann. **103**, 529. Tammann, Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg, (7) **35** Nr. 9.

Chlornatriumlösung anfangs konstant 0.527 Prozent, fängt dann aber oberhalb 100° stark zu fallen an:

Temperatur	Löslichkeit in Prozenten
103°	0.5
103.8	0.477
105.15	0.432

Bildung des Halbhydrats bei Anwesenheit von Chlorkalzium und Chlormagnesium.

Während Chlornatrium die Bildungstemperatur des Halbhydrats nur bis auf etwa 76° herabdrückt, üben Chlorkalzium und Chlormagnesium in dieser Hinsicht einen viel stärkeren Einfluß aus und vermögen die betreffende Temperatur bis unterhalb 25° zu bringen.

Für das Chlorkalzium selbst liegen die Tensionsbestimmungen der gesättigten Lösung vor[1]:

Temperatur	Tension des Gipses	Tension der gesättigten Chlorkalziumlösung
15°	4.21	4.536
20	6.24	5.616

Hiernach liegt die Bildungstemperatur des Halbhydrats bei Anwesenheit von Chlorkalzium in festem Zustande ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) bei etwa 17° (Fig. 15, *F*).

Für die 15 prozentige Chlorkalziumlösung (15$CaCl_2$ und 100 Wasser) zeigte sich die entsprechende Schlußfolgerung in vorliegenden Löslichkeitsdaten bestätigt:

Temperatur	Tension des Gipses	Tension der 15prozentigen $CaCl_2$-Lösung[2]
100°	710.8	712
105	887.8	851

Hier wäre also Bildung des Halbhydrats etwas oberhalb 100° (Fig. 15, *G*) zu erwarten.

Folgende Löslichkeitsdaten[3] zeigen entsprechend eine unweit dieser Temperatur auftretende auffallende Löslichkeitsabnahme:

Temperatur	Prozent $CaSO_4$	Temperatur	Prozent $CaSO_4$
15°	0.063	94°	0.11
21	0.086	138	0.071
39	0.091	170	0.031
72	0.1	195	0.022

[1] Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Ch. 4, 42.

[2] Wüllner.

[3] Tilden und Shenstone.

Beim Chlormagnesium schließlich hatten die Schlußfolgerungen für unsere Spezialuntersuchung einen besonderen Wert.

Die Tension der gesättigten Magnesiumchloridlösung (p_1), welche bei 25° gleich 7.^{mm}76 ist, läßt sich unterhalb dieser Temperatur an Hand der Formel:

$$\frac{dl\frac{p_1}{p_w}}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

verfolgen, wo p_w die Tension des Wassers, q die Wärme, welche sich entwickelt, falls Magnesiumchlorid ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) sich bis zur Sättigung in 18^{kg} Wasser löst. Indem nach Thomsen die Lösungswärme für 1 kg/Mol. 2950 beträgt und die gesättigte Lösung bei 20° der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 10H_2O$ entspricht, findet Sättigung nach der Gleichung:

$$H_2O + {}^1/_4 MgCl_2 \cdot 6H_2O = {}^1/_4 MgCl_2 \cdot 10H_2O$$

statt und wird also $q = 737$. Unter Annahme eines konstanten q-Wertes wird jetzt:

$$l\frac{p_1}{p_w} = -\frac{q}{2T} + \text{konst.},$$

woraus nunmehr folgendes hervorgeht, indem durch $T = 273 + 25$, $p_1 = 7.76$ und $p_w = 23.52$ die Konstante ermittelt wird:

$$\log p_1 = \log p_w + 0.0555 - \frac{160.1}{273 + t}$$

Temperatur	Tension des Gipses	Tension der gesättigten Magnesiumchloridlösung
10°	2.78	2.82
15	4.21	4

Hiernach würde also bei ungefähr 11° (Fig. 15, *H*) die Verwandlung stattfinden. Im Einklang hiermit fanden wir, daß nach S. 134 bei 25° Magnesiumchlorid noch tatsächlich Halbhydratbildung veranlaßt und daß auch noch bei 17° die Tension des Gipses diejenige der gesättigten Magnesiumchloridlösung um 0^{mm}43 übersteigt. Bei 10° jedoch, allerdings erst nach Wochen, wird Halbhydrat, mit gesättigter Magnesiumchloridlösung gemischt, entsprechend der Gleichung:

$$CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O + {}^3/_8(MgCl_2\ 10H_2O) = CaSO_4 \cdot 2H_2O + {}^3/_8 MgCl_2 \cdot 6H_2O$$

nach Zufügen von etwas festem Magnesiumchlorid und Gips in letzteres zurückverwandelt, wie es das Festwerden der halbflüssigen Masse zeigt.

Wir fanden also die jetzt in vollem Umfang festgestellten Bildungsverhältnisse von Gips und Halbhydrat in jeder Hinsicht bestätigt.

XIX. Die Maximaltensionen der Lösungen von den Chloriden und Sulfaten des Magnesiums und Kaliums bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25° und das Auftreten von Kainit bei dieser Temperatur.

Wie bei den gesättigten Lösungen der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium die Tensionsbestimmung[1] als Bestätigung bzw. Kontrolle der Löslichkeitsbestimmung durchgeführt wurde, so ist in der vorliegenden Arbeit dasselbe für die entsprechenden Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium erzielt.

Zu den Bestimmungen diente wiederum das Bremer-Frowein-sche Differentialtensimeter[2], wobei jedoch in eins der beiden Reservoire statt Schwefelsäure Phosphorpentoxyd gebracht wurde, unter Erwärmung desselben beim Evakuieren. Das andere Reservoir enthielt die Salze, an denen Sättigung verlangt wurde, zu je 1 g, fein gepulvert gemischt und angefeuchtet mit etwa 0.ccm8 der nach Analyse dargestellten gesättigten Lösung. Eine wesentliche Verbesserung war dann die Verwendung eines Paraffinöls ($d_4^{25} = 0.853$) als Meßflüssigkeit statt des früher benutzten Rüböls ($d_4^{25} = 0.908$). Die Luftkorrektur wurde mit Kohlensäure und Äther ausgeführt und erreichte höchstens 0.mm4 Quecksilber.

I. Versuchsergebnisse.

Die untersuchten gesättigten Lösungen waren diejenigen, deren Zusammensetzung früher bestimmt wurde[3], und so werden wir uns auch bei der Buchstabenbezeichnung an die Figur 4 auf Tafel 3 halten. In der nachstehenden Tabelle ist der Druck zunächst in Millimetern Paraffinöl bei 25° ($d_4^{25°} = 0.853$), dann in Millimetern Quecksilber bei 0° ($d_4^0 = 13.5936$) gegeben. Durchweg wurden zwei Apparate benutzt, öfters drei, bisweilen vier.

---

[1] Seite 57.

[2] van't Hoff, Spaltung und Bildung von Doppelsalzen, 1897, 45.

[3] Seite 72, 86 und 97.

	Druck in Millimetern		
	Paraffinöl		Hg
	App. I, III	App. II, IV.	
1. Sättigung an einem Salze:			
O. Chlornatrium	282.1	—	17.7
2. Sättigung an zwei Salzen:			
Chlornatrium und			
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	121.4	121.8	7.63
B. KCl	267.7	269.3	16.844
C. Na_2SO_4	278.4	279.3	17.5
3. Sättigung an drei Salzen:			
Chlornatrium und			
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit	119.8	119.8	7.52
E. Karnallit, KCl	200.7	201.4	—
	203.4	—	12.66
F. KCl, Glaserit	267.8	269.1	16.841
G. Glaserit, Na_2SO_4[1]	272.5	270	17
H. Na_2SO_4, Astrakanit	272	272	17.1
I. Astrakanit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	238.5	239.5	—
	243.8	—	15.1
K. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	191.9	191.9	—
	191.1	—	12
L. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 5H_2O$	169.5	167.3	—
	171.6	—	10.6
M. $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, $MgSO_4 \cdot 4H_2O$	149	—	9.3
N. $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	119	121.7	7.55
4. Sättigung an vier Salzen:			
Chlornatrium und			
P. KCl, Glaserit, Schönit	252.6	253.5	15.9
Q. KCl, Schönit, Leonit	236.5	238.9	14.9
R. KCl, Leonit, Magnesiumsulfat	208.2	212.9	—
	210.8	—	13.2
S. KCl, Magnesiumsulfat, Karnallit	198.3	196.2	—
	196.2	197.3	12.4
W. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit, $MgSO_4 \cdot \frac{5}{4}H_2O$	119	118.2	7.4
Z. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Leonit	198	196.5	12.4
X. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit, Leonit	230.5	230.5	14.5
α. Glaserit, Astrakanit, Schönit	255.5	256.5	16.1

[1] Bei dieser Bestimmung stellt sich die Tension Anfangs abnormal hoch ein, so daß an das Auftreten eines neuen Körpers, etwa Sulphohalit ($SO_4Na_2 \cdot NaCl$), gedacht wurde. Seitdem ist jedoch auch von anderer Seite festgestellt, daß der Sulphohalit hier nicht auftreten kann, da derselbe der Zusammensetzung $2SO_4Na_2 \cdot NaCl \cdot NaF$ entspricht (Penfield, Am. Journ. of Science, June 1900).

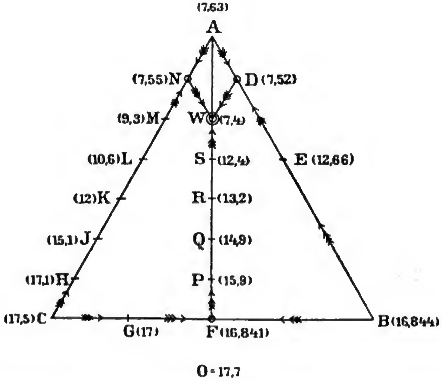
II. Beziehung zwischen Tension und Kristallisationsgang.

Schon früher wurde hervorgehoben, daß beim Einengen einer Lösung die Maximaltension sinken muß oder im Grenzfall konstant bleibt; letzteres trifft zu, falls die Lösung an zwei nur durch Kristallwassergehalt verschiedenen Körpern gesättigt ist, wobei das Einengen lediglich Aufzehrung des wasserreicheren auf Kosten des wasserärmeren Produktes zur Folge hat und die Lösung ihre Zusammensetzung beibehält. Diese Notwendigkeit sei nunmehr benutzt, um die obigen Daten mit Hilfe des früher festgestellten Kristallisationsganges zu prüfen und umgekehrt.

In erster Linie zeigt sich dann die höchste Tension ($17^{mm}_{\cdot}7$) beim Anfang sämtlicher Kristallisationen, bei der Ausscheidung des Chlornatriums aus reiner Lösung (*O*); die kleinste Tension ($7^{mm}_{\cdot}4$) beim Abschluß sämtlicher Kristallisationen im Endpunkt (*W*).

Der weitere Einblick ergibt sich leicht an der Hand der schematischen Darstellung in Figur 16, in der die Buchstaben den oben beigelegten Bezeichnungen entsprechen.

Fig. 16.



Betrachtet man darin zunächst die Umrandung *ABC*, welche Lösungen entspricht, die entweder keine Sulfate (*AB*), kein Magnesium (*BC*) oder kein

Kalium (*CA*) enthalten, so geht die Kristallisation in der Pfeilrichtung von *A*, *B* und *C* aus, wo neben Chlornatrium nur bzw. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat am Boden liegen, und kommt zum Abschluß in bzw. *D*, *F* und *N* unter Ausscheidung neben Chlornatrium, von Magnesiumchlorid und Karnallit, Chlorkalium und Glaserit, Magnesiumsulfat und -chlorid. Diesem Kristallisationsgang entsprechend sieht man die Tension von *A* (7$^{\mathrm{mm}}$.63), *B* (16$^{\mathrm{mm}}$.844) und *C* (17$^{\mathrm{mm}}$.5) nach beiden Seiten abnehmen und in *D* (7$^{\mathrm{mm}}$.52), *F* (16$^{\mathrm{mm}}$.841) und *N* (7$^{\mathrm{mm}}$.55) ein Minimum erreichen. Enthalten die Lösungen sämtliche Bestandteile, so spielt sich die Kristallisation in erster Linie den Kristallisationsbahnen *DW*, *FW* und *NW* entlang bis zum Kristallisationspunkt *W* in der Pfeilrichtung ab. Entsprechend sieht man die Tension von *D*, *F* und *N* ausgehend, allmählich sinken und in *W* den Minimalwert erreichen.

III. Anderweitige Beziehungen und Schlußfolgerung. Auftreten von Kainit bei 25°.

Noch in einer anderen Richtung lassen sich die obigen Tensionsmessungen prüfen, indem dieselben mit den früheren bei Abwesenheit von Chlornatrium verglichen werden. Notwendig ist dann, daß, falls die Bodenkörper, an denen Sättigung vorhanden ist, sich nur durch das Mehrvorhandensein von Chlornatrium unterscheiden, die betreffenden Lösungen eine kleinere Tension aufweisen, angenommen wiederum der Fall, daß nebeneinander zwei Bodenkörper, die nur durch Wassergehalt verschieden sind, vorliegen: die Tension ist dann eine unveränderliche, und zwar der Tension des Kristallwassers im wasserreicheren Körper gleich.

Folgende Zahlen bestätigen dies:

Sättigung an:	Ohne NaCl		Mit NaCl	Mit NaCl auf 1000 H_2O
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	7.7	>	7.63	5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	20.9	>	15.1—12	21—32
KCl	19.2	>	16.844	89
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und Karnallit . .	7.6	>	7.52	2
Karnallit und KCl	12.7	>	12.66	4
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ . .	12	=	12	21

Die Differenz liegt also immer im erwarteten Sinne, nur ist dieselbe gering, falls wenig Chlornatrium in die betreffende Lösung übergeht, was sich an Hand der letzten Kolumne zeigt.

Schließlich sei hinzugefügt, daß der wesentliche Wert der mitgeteilten Tensionsbestimmungen nicht darin liegt, daß dieselben Beziehungen bestätigen, welche sich von vornherein erwarten ließen, sondern daß sie Andeutungen enthalten können über die Zuverlässigkeit der gemachten Löslichkeitsbestim-

mungen, speziell über das etwaige Auftreten von bisher übersehenen bzw. ganz unbekannten niederen Hydratformen. In dieser Hinsicht hatten die Tensionsverhältnisse bei den Lösungen ohne Chlornatrium zum notwendigen Auftreten von Leonit bei 25° sowie von drei damals unbekannten niederen Hydraten des Magnesiumsulfats geführt. Die jetzigen Bestimmungen haben zur Feststellung des Auftretens einer niederen Hydratform des Gipses bei 25° geführt, wie schon in einer vorangehenden Arbeit erwähnt wurde[1]. Dann aber hat sich auch an Hand dieser Messungen feststellen lassen, daß der Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$) schon bei 25° auftritt, worüber in kurzem eingehend zu berichten sein wird.

[1] Seite 140.

XX. Die Bildung von Syngenit bei 25°.

Die Untersuchung des Glauberits[1] hatte schon ergeben, daß bei 25° der Syngenit $CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$ in den Salzlagerbildungen auftreten kann, und so wurde nunmehr genau festgestellt, unter welchen Umständen dieses Auftreten stattfindet. Wir haben dabei denselben Weg verfolgt wie bei der Untersuchung von Glauberit, indem zunächst in einem einfachen Fall die Gleichgewichtsbedingung für Syngenit bei Berührung mit einer Lösung festgestellt wurde, um dieselbe dann an Hand der Theorie der verdünnten Lösungen auf unsere komplizierten Verhältnisse zu übertragen und die so erzielten vorläufigen Ergebnisse durch den Versuch richtigzustellen.

I. Darstellung von Syngenit und Verhalten desselben bei Berührung mit Wasser.

Das in Kalusz neben Sylvin (KCl) gefundene Doppelsulfat von Kalium und Kalzium, anfangs Kaluszit, dann, der Verwandtschaft mit Polyhalit wegen, Syngenit genannt[2], stellte sich als identisch mit dem schon früher künstlich erhaltenen Doppelsulfat $CaK_2(SO_4)_2H_2O$ heraus[3]. Die Bildung erfolgt leicht bei Berührung von Gips mit Kaliumsulfatlösung von genügender Konzentration; wir haben zu diesem Zweck 120^{gr} K_2SO_4 in 1000^{ccm} Wasser gelöst und eine Chlorkalziumlösung beigefügt, die auf 100^{ccm} Wasser 20^{gr} anhydrisches Chlorkalzium enthielt. Der anfangs gebildete Gips ist in kurzer Zeit in Syngenit verwandelt, der sich unter dem Mikroskop als rechtwinklig abgeschnittene Nadeln charakterisiert, welche durch Wasser unter Gipsbildung zersetzt werden. Nach Filtration wird das Produkt zuerst mit 85 prozentigem, dann mit gewöhnlichem Alkohol bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion gewaschen und durch eine Wasserbestimmung (5.6 Prozent statt der berechneten 5.5 Prozent) als rein erkannt.

Wie erwähnt, wird der Syngenit bei 25° von Wasser unter Gipsbildung zersetzt, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenzkonzentration des Kaliumsulfats, während eine an Kaliumsulfat reichere Lösung umgekehrt Gips in

---

[1] Seite 120.

[2] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1872, 1142.

[3] Ebenda 1870, 298.

Syngenit verwandelt. Wir haben zunächst diese Grenzkonzentration als Fundamentalwert für das Auftreten von Syngenit bei 25° festzulegen gesucht.

Eine verdünnte Kaliumsulfatlösung ($d_4^{25} = 1.0203$) wurde mit Syngenit, eine konzentrierte ($d_4^{25} = 1.0769$) mit Gips bei 25° gerührt, bis das spezifische Gewicht, im ersten Fall ansteigend, im zweiten abnehmend, sich konstant auf denselben Endwert einstellte. Die Analyse ergab dann bzw. auf $1000 H_2O$:

$3.28 K_2SO_4$ $0.25 CaSO_4$ (nach 120 Stunden $d_4^{25} = 1.0262$)
3.24 „ 0.25 „ („ 180 „ „ = 1.0266)

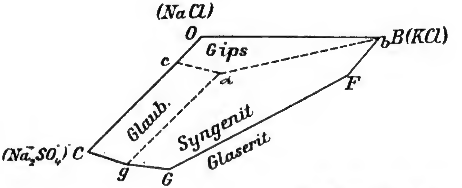
Mittel $3.26 K_2SO_4$ $0.25 CaSO_4$

II. Bildungsverhältnisse des Syngenits in magnesiumfreien Lösungen.

Den ziemlich verwickelten Bildungsverhältnissen des Syngenits sind wir näher getreten, indem zunächst nur die magnesiumfreien Flüssigkeiten untersucht wurden. Die Bildung von Polyhalit ist dann ausgeschlossen, und es handelt sich nur um die Abgrenzung des Syngenits von bzw. Gips und Glauberit.

Die betreffende Untersuchung spielt sich dann in *OBFGC* Figur 17 ab, welche die nachfolgenden, früher festgestellten Daten enthält:

Fig. 17.



Sättigung an	Auf 1000 Mol. H_2O Mol. Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4
O. NaCl	$55^1/_2$		
B. NaCl und KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	
F. NaCl, KCl und Glaserit	44	20	$4^1/_2$
G. NaCl, Na_2SO_4 und Glaserit	$44^1/_2$	$10^1/_2$	$14^1/_2$
C. NaCl und Na_2SO_4	51		$12^1/_2$

Von vornherein läßt sich aussagen, daß in *O* und *B*, wegen Abwesenheit von Natrium- und Kaliumsulfat, Kalzium nicht als Doppelsulfat, sondern als

Gips auftritt. Dann wurde in einer früheren Arbeit festgestellt, daß in *C* Glauberit $CaNa_2(SO_4)_2$ entsteht, während auf der Linie *OC* der Punkt *c* das Auftreten von bzw. Gips und Glauberit begrenzt, bei einer Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ 54Na_2Cl_2\ 3Na_2SO_4\ 0.25CaSO_4.$$

G r e n z e z w i s c h e n S y n g e n i t u n d G i p s a u f *BFGC*. Da nach einer früheren Untersuchung in den zwischen *B* und *C* liegenden Lösungen Syngenit auftrat und in *B* nur Gips auftreten kann, muß irgendein Punkt auf *BC* die beiden Erscheinungen abgrenzen. Eine sehr wertvolle Andeutung über dessen Lage bietet die Anwendung von der Theorie der verdünnten Lösungen, wonach, unter Annahme einer vollständigen Spaltung in Ionen, die Anwesenheit von Gips durch ein konstantes Produkt der beiden Ionenkonzentrationen bedingt ist:

$$C_{Ca} \cdot C_{SO_4} = K_1,$$

während Anwesenheit von Syngenit eine entsprechende Beziehung bedingt:

$$C_{Ca} \cdot C^2_{SO_4} \cdot C^2_K = K_2.$$

Das gleichzeitige Auftreten von Gips und Syngenit ist also an eine Konstante geknüpft:

$$C_{SO_4} \cdot C^2_K = K,$$

welche durch die anfangs untersuchte Lösung

$$1000H_2O\ 3.26K_2SO_4\ 0.25CaSO_4,$$

die eben mit Syngenit und Gips im Gleichgewicht war, bestimmt ist:

$$K = 3.51 \cdot 3.26^2 = 37.3.$$

Nun ist für *B* (Sättigung mit Natrium- und Kaliumchlorid) dieses Produkt wegen Abwesenheit von Sulfaten gleich Null; für

$$F(1000H_2O\ 44Na_2Cl_2\ 20K_2Cl_2\ 4^1/_2Na_2SO_4):$$

$$C_{SO_4} \cdot C^2_K = 4^1/_2 \cdot 20^2 = 1800,$$

also liegt die gesuchte Grenzlösung zwischen *B* und *F*, und zwar voraussichtlich in unmittelbarer Nähe von *B*. Deshalb wurde eine an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigte Lösung mit diesen Salzen, sowie mit Syngenit im Überschuß und wenig Gips (der sich ja bildet) bei 25° gerührt, bis sich das spezifische Gewicht (anfangs 1.2529) konstant einstellte. Die Analyse ergab auf $1000H_2O$: $46Na_2Cl_2$ $19.3K_2Cl_2$ $0.2K_2SO_4$ $0.7CaSO_4$ (nach 80 Stunden $d_4^{25} = 1.2399$).

G r e n z e z w i s c h e n S y n g e n i t u n d G l a u b e r i t a u f *BFGC*. Auf der Linie *BFGC* ist nun der Syngenit andererseits abgegrenzt durch das

Auftreten von Glauberit, welche Grenzlösung es nunmehr aufzusuchen galt. Auch hier läßt sich zur Orientierung die Theorie der verdünnten Lösungen anwenden, indem der gleichzeitigen Anwesenheit von Syngenit und Glauberit zwei Bedingungen entsprechen, bzw.:

$$C_{Ca} \cdot C_{SO_4}^2 \cdot C_K^2 = K_1 \text{ und } C_{Ca} \cdot C_{SO_4}^2 \cdot C_{Na}^1 = K_2.$$

also:

$$\frac{C_{Na}}{C_K} = K = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}.$$

Zur Bestimmung dieser Konstante können wir die untersuchten Lösungen benutzen, welche bzw. an Glauberit, Gips und an Syngenit, Gips gesättigt waren, mit der Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ 54Na_2Cl_2\ 3Na_2SO_4\ 0.25CaSO_4$$

und

$$1000H_2O\ 3.26K_2SO_4\ 0.25CaSO_4.$$

Hier ist:

$$K = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = \frac{3.25 \times 57}{3.51 \times 3.26} = 16.2.$$

Nun ist der betreffende Wert dieses Quotienten in *C*, wegen Abwesenheit von Kalium, unendlich groß; in *G* ($1000H_2O\ 44^1/_2Na_2Cl_2\ 10^1/_2K_2Cl_2\ 14^1/_2Na_2SO_4$):

$$\frac{C_{Na}}{C_K} = \frac{59}{10.5} = 5.6.$$

Die gesuchte Grenzlösung liegt also zwischen *C* und *G* und voraussichtlich ziemlich in der Nähe einer zwischenliegenden Lösung, die, auf halbe Moleküle abgerundet, der folgenden Zusammensetzung entspricht:

$$1000H_2O\ 48^1/_2Na_2Cl_2\ 4K_2Cl_2\ 13^1/_2Na_2SO_4.$$

Dieselbe wurde bei 25° mit überschüssigem Chlornatrium, Natriumsulfat, Glauberit und Syngenit gerührt, bis das spezifische Gewicht (anfangs 1.2529) sich konstant eingestellt hatte; die Analyse ergab dann:

$$1000H_2O\ 47.1Na_2Cl_2\ 5.3K_2Cl_2\ 13.9Na_2SO_4\ 0CaSO_4$$

(nach 140 Stunden $a_4^{25} = 1.2629$).

Gleichzeitiges Auftreten von Syngenit, Gips und Glauberit. Ein letzter Punkt blieb festzustellen übrig, und zwar der Lösung entsprechend, welche, bei Sättigung an Chlornatrium, mit den drei Kalziumsalzen im Gleichgewicht befindlich ist; derselbe muß irgendwo in der Ebene *OCGFB* liegen. Diese Lösung, deren annähernde Zusammensetzung wiederum

unter Anwendung der Lösungstheorie erhalten werden kann, wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten, indem einerseits eine Lösung genommen wurde, die zu wenig, andererseits eine, die zu viel Sulfate enthält; beide wurden dann mit den drei Kalksalzen und Chlornatrium im Überschuß bis zur Einstellung konstanten spezifischen Gewichts bei 25° gerührt.

Im ersten Falle wurde von gesättigter Chlornatriumlösung ausgegangen mit dem Resultate:

$$1000H_2O\ 50.5Na_2Cl_2\ 6.7K_2Cl_2\ 3.6Na_2SO_4\ 0.4CaSO_4$$
$$\text{(nach 130 Stunden } d_4^{25} = 1.228\text{)},$$

im zweiten Fall wurde von einer Lösung ausgegangen, die an Chlornatrium und Glaserit gesättigt war, mit dem Ergebnis:

$$1000H_2O\ 49.6Na_2Cl_2\ 5.7K_2Cl_2\ 4.2Na_2SO_4\ 0.4CaSO_4$$
$$\text{(nach 130 Stunden } d_4^{25} = 1.2283\text{)}.$$

Unter Abrundung auf halbe Moleküle und Fortlassung des Kalziumsulfats sind also folgende Daten erhalten:

Sättigung an Clhornatrium und	Auf 1000 Mol. H_2O Mol. Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4
b. KCl, Syngenit und Gips	46	19½	
g. Na_2SO_4, Syngenit und Glauberit	47	5½	14
a. Syngenit, Gips und Glauberit	50	6	4

Werden diese Daten in die Figur als *b*, *g* und *a* eingetragen und *a* mit *c*, *b* und *g* durch Linien verbunden, so entsteht für jedes der Kalksalze ein Existenzgebiet, und zwar:

für Syngenit *abFGg*
„ Glauberit *acCg*
„ Gips *acOBb*,

womit die Aufgabe vollständig gelöst ist.

III. Die magnesiumhaltigen Lösungen.

Die Untersuchung der magnesiumhaltigen Lösungen mit Rücksicht auf die Bildung von Syngenit wird erschwert durch die nunmehr vorhandene Möglichkeit des Auftretens von Polyhalit $Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, dessen Bildung zwar bei 25° noch nicht beobachtet wurde, das sich jedoch bei dieser Temperatur in Berührung mit den magnesiumhaltigen Lösungen auffallend beständig zeigt. Andererseits aber waren bis dahin die Sättigungsverhältnisse, gerade im Gebiet wo Syngenit sich erwarten läßt, bisher nur unvollständig festgestellt, welche Lücke also zunächst auszufüllen war.

Die diesbezüglichen Bestimmungen sind in der früheren Weise ausgeführt, jedoch ist öfters statt Konstanz des spezifischen Gewichts diejenige des Chlor-

gehalts als Merkmal der eingetretenen Sättigung benutzt. Dann wurde, wie früher, durch Rechnung geprüft, ob die zugesetzten Bodenkörper nicht ausgegangen waren, und schließlich, was sehr wichtige Andeutungen gegeben hat, eine Probe der Lösung bei 25° in Berührung mit wohlausgebildeten Kristallen der Verbindungen, an denen Sättigung erzielt wurde, gebracht, damit etwa unerwartete Nichtsättigung sich zeigen könnte. Bei der größeren Sorgfalt, welche hiermit der eingetretenen Sättigung gewidmet wurde, ist von der Doppelbestimmung bei Analyse bisweilen Abstand genommen, da sich bis jetzt immer vollkommen genügende Übereinstimmung zeigte.

In dieser Weise sind folgende Daten gesammelt:

P. Sättigung an ClNa, ClK, Glaserit und Schönit. Auf $1000 H_2O$:

$23 Na_2Cl_2$ $14 K_2Cl_2$ $21^1/_2 MgCl_2$ $14 MgSO_4$

Q. Sättigung an ClNa, ClK, Schönt und Leonit. Auf $1000 H_2O$:

$14 Na_2Cl_2$ $11 K_2Cl_2$ $37 MgCl_2$ $14^1/_2 MgSO_4$[1]

β. Sättigung an ClNa, Na_2SO_4, Astrakanit und Glaserit. Auf $1000 H_2O$:

	$47.8 NaCl_2$	$1.9 MgCl_2$	$14.2 MgSO_4$	$7.9 K_2SO_4$	(nach 150 Stunden $d_4^{25} = 1.2902$)
	48.2 „	1.9 „	13.6 „	8.4 „	(„ 240 „ „ $= 1.2904$)
Mittel	$48 Na_2Cl_2$	$2 MgCl_2$	$14 MgSO_4$	$8 K_2SO_4$.	

Y. Sättigung an ClNa, Astrakanit, Glaserit und Schönit. Auf $1000 H_2O$:

$27^1/_2 Na_2Cl_2$ $10^1/_2 K_2Cl_2$ $16^1/_2 MgCl_2$ $18^1/_2 MgSO_4$[2]

Z. Sättigung an ClNa, Astrakanit, Schönit und Leonit. Auf $1000 H_2O$:

	$21.9 Na_2Cl_2$	$10.2 K_2Cl_2$	$23.1 MgCl_2$	$18.4 MgSO_4$	(von Herrn Basch bestimmt)
	22.2 „	10.4 „	23.2 „	19.4 „	(nach 110 Stunden $d_4^{25} = 1.294$)
	22.3 „	10.6 „	22.8 „	19.3 „	(„ 210 „ $d_4^{25} = 1.2941$)
Mittel	$22 Na_2Cl_2$	$10^1/_2 K_2Cl_2$	$23 MgCl_2$	$19 MgSO_4$.	

X. Sättigung an ClNa, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, Astrakanit und Leonit. Auf $1000 H_2O$:

$10^1/_2 Na_2Cl_2$ $7^1/_2 K_2Cl_2$ $42 MgCl_2$ $19 MgSO_4$

Stellen wir nunmehr die so erhaltenen Daten mit einigen der schon früher ermittelten tabellarisch zusammen:

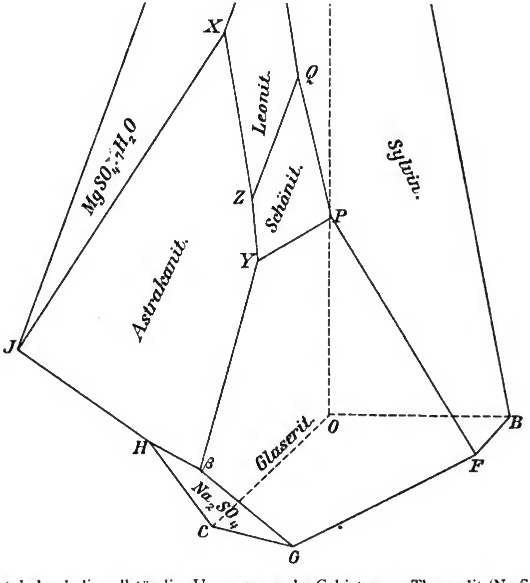
Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. H_2O Mol. Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
B. KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	—	—	—
F. KCl und Glaserit	44	20	—	$4^1/_2$	—
G. Glaserit und Na_2SO_4	$44^1/_2$	$10^1/_2$	—	$14^1/_2$	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	$12^1/_2$	—
H. Na_2SO_4 und Astrakanit	46	—	—	3	$16^1/_2$

[1] Zwei Kaliumbestimmungen ergaben bzw. 3.24 und 3.25 Prozent.

[2] Zwei nahezu identische Magnesium- und Kaliumbestimmungen.

Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. H_2O Mol. Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
I. Astrakanit und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	26	—	7	—	34
P. ClK, Glaserit und Schönit	23	14	$21^1/_2$	—	14
Q ClK, Schönit und Leonit	14	11	37	—	$14^1/_2$
β. Na_2SO_4, Astrakanit und Glaserit	40	8	2	8	14
Y. Astrakanit, Glaserit und Schönit	$27^1/_2$	$10^1/_2$	$16^1/_2$	—	$18^1/_2$
Z. Astrakanit, Schönit und Leonit	22	$10^1/_2$	23	—	19
X. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit und Leonit	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	—	19

Fig. 18.



so ist dadurch die vollständige Umgrenzung des Gebietes von Thenardit (Na_2SO_4), Astrakanit $(SO_4)_2MgNa_24H_2O$, Glaserit $(SO_4)_2K_3Na$ und Schönit $(SO_4)_2MgK_2$ $6H_2O$ gegeben. Durch Eintragen der obigen Daten in der früher umschriebenen

Weise in das Modell und Projektion desselben in der horizontalen Ebene entsteht dann die Fig. 18, welche die Gebiete von

Thenardit	durch	$H\beta GC$,
Glaserit	„	$G\beta YPF$,
Astrakanit	„	$\beta HJXZY$ und
Schönit	„	$ZYPQ$

darstellt.

Was die Existenzbedingungen des Syngenits anbelangt, so hat sich ergeben, daß sowohl in β, Y, P, Z, Q wie in X Syngenitbildung aus Gips bei 25° erfolgt und daß sogar noch oberhalb Q und X, wo schon der Kainit auftritt, dasselbe stattfindet. Da jedoch der Polyhalit auch nach mehrtägigem Rühren mit der Lösung β unverändert bleibt, steht die endgültige Umgrenzung des Syngenitgebietes noch aus.

XXI. Die Bildung von Kainit bei 25°.

A. Andeutung des Auftretens von Kainit in den Tensionsbestimmungen.

In einer früheren Mitteilung[1] wurde erwähnt, daß die dort angeführten Tensionsbestimmungen auf die Bildung von Kainit bei 25° hingewiesen haben.

Wesentlich war in dieser Beziehung das Verhalten der auf der großen Kristallisationsbahn befindlichen Lösungen, welche an Magnesiumsulfathexahydrat gesättigt sind. Dieselben liegen zwischen *R* (Sättigung an Hexahydrat, Chlornatrium, Chlorkalium und Leonit) und *S* (Auftreten von Karnallit statt Leonit) und hatten bei den direkten Kristallisationsversuchen das Magnesiumsulfat mit weniger als sieben Molekülen Wasser wesentlich als Hexahydrat zur Ausscheidung gebracht. Bei Bestimmung der Tension dieser Lösungen *R* und *S*, je in Berührung mit Überschuß der bzw. vier Bodenkörper, zeigte sich nun ein allmählich ansteigender Wert, der schließlich auf $13^{mm}.2$ im einen und $12^{mm}.4$ im anderen Fall sich einstellte, also ganz bestimmt oberhalb 12^{mm}, bei welchem Dampfdruck erst das Magnesiumsulfatheptahydrat sein Kristallwasser zu verlieren anfängt. Drei- bis viermalige Wiederholung dieser Tensionsbestimmungen führte zum gleichen Resultat.

Eine mögliche Erklärung dieses Widerspruches wurde darin gesucht, daß sich bei den mehrere Wochen in Anspruch nehmenden Tensionsbestimmungen in den Lösungen *R* und *S* ein Körper ausgeschieden hatte, an welchem dieselben bei den Kristallisationsversuchen (in denen diese Lösungen nur einige Tage zur Beobachtung gelangen) übersättigt blieben. Tatsächlich stellte sich alsbald der Kainit ($SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O$) als dieser Körper heraus.

Das Feststellen des Auftretens von Kainit geschah in der Weise, daß die Lösung *S*, gesättigt an Chlornatrium, Chlorkalium, Karnallit und Magnesiumsulfat von der Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ 2^1/_2Na_2Cl_2\ 6K_2Cl_2\ 68MgCl_2\ 5MgSO_4$$

vor der Hand ohne Chlornatrium mit einer kleinen Menge Kainit bei 25° zusammengebracht wurde; derselbe blieb, auch während längerer Zeit, wesentlich ungeändert. Nunmehr wurden die Bestandteile des Kainits, Magnesiumsulfatheptahydrat und Chlorkalium in äquimolekularer Menge beigefügt und bei 25°

---

[1] Seite 144.

gerührt. Allmählich trat jetzt eine Änderung ein; der Chlorgehalt der Lösung sank und die mikroskopische Beobachtung zeigte in den Bodenkörpern die zunehmende Menge eines Körpers, allerdings in wenig charakteristischen sechseckigen Formen; derselbe löste sich langsam in Wasser unter vorübergehender Schönitbildung. Als dann nach 14 Tagen Magnesiumsulfat und Chlorkalium verschwunden waren, wurde eine Probe der Neubildung von der Mutterlauge entfernt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet; dieselbe zeigte sämtliche Bestandteile des Kainits und auch sehr annähernd dessen Wasser- (22.7 Prozent statt 21.7 Prozent) und Chlorgehalt (13.7 Prozent statt 14.1 Prozent), womit das Auftreten von Kainit genügend festgestellt ist.

B. Die Umrandung des Kainitfeldes.

Nach Auffindung des Kainits bei 25° stellte sich die Aufgabe, das Gebiet des Auftretens genau zu umgrenzen.

Der Kainit, welcher bei diesen Versuchen in Verwendung kam, wurde nach de Schulten[1] aus einer Lösung von 500gr Magnesiumchlorid ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 40gr Kaliumsulfat und 50gr Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) durch Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt. Nach eingetretener Kainitbildung wurde dann zur Erhaltung einer größeren Menge noch 74gr Magnesiumsulfat und 22½gr Kaliumchlorid, je in 50gr Wasser gelöst, eingetragen und unter Rühren (mit Witts Rührer in einer Kristallisierschale) 121½gr Wasser abgedampft; nach Filtriren in der Wärme, schnellem Waschen mit Alkohol und Trocknen erhält man ein genügend reines Produkt

(10.2 Prozent Mg, 39.6 Prozent SO_4, 14.6 Prozent Cl statt 9.8 Prozent Mg, 38.6 Prozent SO_4, 14.3 Prozent Cl).

1. Sättigung an Kainit, Chlornatrium, Karnallit und Magnesiumsulfat.

In erster Linie wurde nun festgestellt, wieweit das Gebiet des Kainits sich der Kristallisationsbahn entlang in der Richtung zum Kristallisationsendpunkt ausdehnt, also die Lösung aufgesucht, welche gesättigt ist an Kainit, Chlornatrium, Karnallit und Magnesiumsulfat. Die obige Lösung, in der sich die Kainitbildung vollzogen hatte, wurde dazu benutzt und, anfangs unter Zufügung von Chlornatrium, Magnesiumsulfatheptahydrat und Karnallit, dann, als die Menge der Bodenkörper sich anhäufte, mit Magnesiumsulfathexahydrat und konzentrierter Magnesiumchloridlösung bei 25° gerührt. Als sich der Chlorgehalt innerhalb 12 Stunden nicht mehr änderte (22.53 Prozent, 22.62 Prozent

[1] Compt. rend. **111**, p. 928; Karsten, Phil. der Chemie, 1843, S. 107. 171.

und 22.6 Prozent nach je 12 Stunden) und die Lösung wohlausgebildete Kristalle der Körper, an denen Sättigung verlangt wurde, ungeändert ließ, wurde die Analyse vorgenommen, welche ergab 22.56 Prozent Cl, 0.0285 Prozent K, 2.885 Prozent SO_4, 8.345 Prozent Mg, entsprechend:

$$1000H_2O\ 0.5Na_2Cl_2\ 1.0K_2Cl_2\ 85.6MgCl_2\ 8.2MgSO_4.$$

Das nähere Eingehen auf die Hydratform, in welcher das Magnesiumsulfat hier am Boden liegt (sowohl Hexa- als Tetrahydrat hielten sich während längerer Zeit in Berührung mit der Lösung ungeändert), sei bis auf Abschluß einer Arbeit über Kieseritbildung verschoben.

2. Sättigung an Kainit, Chlornatrium, Chlorkalium und Karnallit.

Zur Darstellung der weiteren für die Umgrenzung des Kainitgebietes entscheidenden Lösungen wurde von der anfangs erwähnten Lösung *T*, in der sich die Kainitbildung vollzog (jedoch jetzt auch mit Chlornatrium), also von:

$$1000H_2O\ 2^1/_2Na_2Cl_2\ 6K_2Cl_2\ 68MgCl_2\ 5MgSO_4,$$

ausgegangen und festgestellt, wieweit sich das Kainitgebiet auf der Grenze Karnallit, Chlorkalium ausdehnt, also mit diesen sowie mit Kainit und Chlornatrium bei 25° gerührt. Die konstante Chloreinstellung nach je 12 Stunden Rühren (21 Prozent, 20.93 Prozent, 21.01 Prozent) und das Ungeändertbleiben wohlausgebildeter Kristalle der vier gewünschten Bodenkörper war wiederum Merkmal der Sättigung. Die Analyse ergab 20.93 Prozent Cl, 1.886 und 1.887 Prozent K, 1.838 Prozent SO_4, 6.754 Prozent Mg, entsprechend:

$$1000H_2O\ 3.4Na_2Cl_2\ 6.4K_2Cl_2\ 68.3MgCl_2\ 5.1MgSO_4.$$

Die Zusammensetzung ist so wenig verschieden von den früher untersuchten Lösungen *T* und *V*[1], daß wohl anzunehmen ist, daß auch dort Sättigung an Kainit vorlag, jedoch der Beobachtung entging, weil die mikroskopische Untersuchung der Bodenkörper damals noch nicht stattfand. Wir stellen also die dortigen Analysen (in denen Natrium direkt bestimmt wurde) mit der jetzigen zusammen und nehmen das Mittel unter Abrundung auf halbe Moleküle:

$NaCl_2$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	
2.38	6.2	67.87	4.77	(Bader
2.39	6.22	68.14	4.82	,,
2.41	6.21	67.98	4.8	,,
2.4	6.22	67.94	4.81	,,
3.4	6.4	68.3	5.1	(Basch)
$2^1/_2Na_2Cl_2$	$6K_2Cl_2$	$68MgCl_2$	$5MgSO_4$	

[1] Seite 91.

3. Sättigung an Kainit, Chlornatrium, Chlorkalium und Leonit.

Die sehr bedeutende Ausdehnung des Gebietes von Kainit der Kristallisationsbahn entlang in der Richtung zum Kristallisationsendpunkt, ließ eine entsprechende Ausdehnung in entgegengesetzter Richtung erwarten, und die anfangs erwähnten Tensionsbestimmungen deuteten schon an, daß sogar eine Überschreitung des Punktes R zu erwarten sei, wo der Leonit auftritt. Dieser Erwartung entsprechend, bezog sich auch die nächste Bestimmung auf Sättigung an Kainit, Chlornatrium, Chlorkalium und Leonit. Ausgegangen wurde dabei wiederum von der anfangs erwähnten T-Lösung, nunmehr unter Rühren bei 25° mit Chlornatrium, Chlorkalium, Magnesiumsulfat und einer Spur Kainit. Unter Abnahme des Chlorgehaltes (anfangs 20.6 Prozent) traten große Mengen Kainit unter Aufzehrung von Chlorkalium und Magnesiumsulfat auf; derselbe wurde nochmals durch qualitative Analyse und eine 21.3 Prozent ergebende Wasserbestimmung als solcher erkannt. Beim Überschreiten der Leonitgrenze, was sich im Chlorgehalt zeigte, wurde nunmehr letzteres und Chlorkalium beigefügt, und bei Eintreten der Chlorkonstanz (17.56 Prozent und 12 Stunden später 17.54 Prozent), als die Lösung auch wohlausgebildete Kristalle der Bodenkörper ungeändert ließ, ergab die Analyse 17.48 Prozent Cl, 2.741 und 2.731 Prozent K, 5.159 Prozent SO_4, 5.581 Prozent Mg, entsprechend:

$$1000H_2O\ 9.7Na_2Cl_2\ 9.3K_2Cl_2\ 46.9MgCl_2\ 14.4MgSO_4.$$

4. Sättigung an Kainit, Chlornatrium, Leonit und Magnesiumsulfat.

Bei diesem Versuch wählten wir eine Lösung zum Ausgang, welche nach früheren Bestimmungen gesättigt war an Chlornatrium, Leonit, Magnesiumsulfat und Chlorkalium, aber sich nunmehr als übersättigt an Kainit gezeigt hatte. Dieselbe wurde mit soviel Leonit, Magnesiumsulfat, Chlornatrium bei 25° gerührt, daß nach Rechnung die Astrakanitgrenze mit:

$$10^1/_2Na_2Cl_2\ 7^1/_2K_2Cl_2\ 42MgCl_2\ 19MgSO_4\ (X)^1$$

erreicht werden konnte. Wir hatten Grund zu vermuten, daß man dieser Grenze ziemlich nahe rücken würde, da uns ein Handstück aus Staßfurt zur Verfügung stand, in welchem Kainit und Astrakanit mit Steinsalz nebeneinander auftreten. Nach Zusatz von etwas Kainit und Rühren sank unter dessen vermehrter Bildung der Chlorgehalt (anfangs 18.1 Prozent), stellte

[1] Seite 154, 155.

sich jedoch noch kurz vor Erreichen des Astrakanitgebietes konstant ein (16.08 Prozent, 16.2 Prozent, 16.15 Prozent nach je 12 Stunden). Die Lösung ließ auch die vier Bodenkörper ungeändert.

Sicherheitshalber wurde jedoch noch die oben erwähnte *X*-Lösung, gesättigt an Chlornatrium, Astrakanit, Magnesiumsulfat und Leonit, dargestellt und mit Chlornatrium, Leonit, Magnesiumsulfat und Kainit gerührt; unter Aufzehrung von Kainit stieg der Chlorgehalt (anfangs 15.9 Prozent) an, und bei eingetretener Konstanz und Sättigung war offenbar dieselbe Lösung (Nr. 2) erhalten wie oben (Nr. 1), was folgender Vergleich zeigt:

	d_4^{25}	Cl	Mg
Nr. 1	1.3068	16.15	5.852
Nr. 2	1.3075	16.21	5.826

Dann wurde die erste Lösung in Analyse genommen mit dem Ergebnis 16.15 Prozent Cl, 2.164 und 2.152 Prozent K, 7.015 Prozent SO_4, 5.852 Prozent Mg, entsprechend:

$$1000H_2O\ 8.9Na_2Cl_2\ 7.4K_2Cl_2\ 44.8MgCl_2\ 19.6MgSO_4.$$

5. Sättigung an Kainit, Chlornatrium, Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat.

Wir haben zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Lösung zunächst nochmals diejenige, welche nur an Chlornatrium und den beiden Magnesiumsulfathydraten gesättigt ist, untersucht. Dabei wurde ausgegangen von einer nach früherem an Magnesiumsulfat und Chlornatrium gesättigten Lösung mit der Zusammensetzung:

$$1000\,H_2O\ 10^1/_2\,Na_2Cl_2\ 53\,MgCl_2\ 15\,MgSO_4.$$

Indem sich zeigte, daß, damit in Berührung, Magnesiumsulfathexa- sich in -heptahydrat verwandelte, wurde, nach Zusatz von etwas Chlornatrium und viel Magnesiumsulfat, täglich konzentrierte Magnesiumchloridlösung beigefügt, jedesmal nur soviel, daß die gänzliche Verwandlung von Magnesiumsulfathepta- in -hexahydrat ausgeschlossen war. Ein regelmäßiges Ansteigen des Chlorgehaltes (anfangs 17.2 Prozent) um 0.3 bis 0.4 Prozent machte dabei schließlich einer Abnahme und Konstanz (19.3 Prozent und 19.26 Prozent nach je 12 Stunden) Platz, unter mikroskopisch erkennbarer Bildung von Hexahydrat, das jeden Tag eingeimpft worden war. In der Lösung blieben dann wohlausgebildete Kristalle der beiden Magnesiumsulfathydrate und Chlornatrium ungeändert. Die Analyse ergab 19.27 Prozent Cl, 4.327 Prozent SO_4, 7.326 Prozent Mg, entsprechend:

$$1000H_2O\ 4.2Na_2Cl_2\ 67.4MgCl_2\ 11.9MgSO_4.$$

Nunmehr wurde die *T*-Lösung mit Chlornatrium, Magnesiumsulfatheptahydrat und etwas Kainit gerührt, bis zur eingetretenen Sättigung an diesen Körpern, und dann in derselben Weise verfahren wie oben, bis sich unter Hexahydratbildung die Chlorabnahme und -konstanz (19.35 Prozent und 19.29 Prozent) zeigte. Die gewünschte Sättigung zeigte sich wiederum an wohlausgebildeten Kristallproben, und die Analyse ergab 19.33 Prozent Cl, 1.15 Prozent K, 4.62 Prozent SO_4, 7.136 Prozent Mg, entsprechend:

$$1000H_2O\ 3.6Na_2Cl_2\ 3.9K_2Cl_2\ 65.7MgCl_2\ 12.9MgSO_4.$$

C. Zusammenstellung der Resultate, graphische Darstellung und Schlussfolgerungen.

Tragen wir nunmehr die auf halbe Moleküle abgerundeten Resultate in die folgende Tabelle ein:

Sättigung an Kainit, Chlornatrium und	auf 1000 H_2O Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$
V_1. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Leonit	9	$7^1/_2$	45	$19^1/_2$
V_2. Chlorkalium, Leonit	$9^1/_2$	$9^1/_2$	47	$14^1/_2$
V_3. Chlorkalium, Karnallit	$2^1/_2$	6	68	5
V_4. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Karnallit	$^1/_2$	1	$85^1/_2$	8
V_5. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13

Zur graphischen Darstellung fügen wir dann einige früher ermittelte Werte hinzu:

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 H_2O Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$2^1/_2$	—	103	—
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit	1	$^1/_2$	$103^1/_2$	—
L. KCl, Karnallit	2	$5^1/_2$	$70^1/_2$	—
N. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Magnesiumsulfat	1	—	102	5
K. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	$67^1/_2$	12
X. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit, Leonit	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	19
Q. ClK, Schönit, Leonit	14	11	37	$14^1/_2$
W. Magnesiumsulfat, Karnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0	$^1/_2$	100	5

Beim Eintragen dieser Werte in der früher beschriebenen Weise erlaubt die Figur 2, Tafel 6 einen Überblick, und zeigt sich das Kainitfeld umgeben von Magnesiumsulfat, Leonit, Chlorkalium (Sylvin) und Karnallit. Dasselbe unterbricht die große Kristallisationsbahn zwischen *Q* und *W*. Entsprechend ändert sich der Kristallisationsgang bei V_2 unter Kainitausscheidung; der wei-

tere Vorgang ergibt sich dann aus der Konstruktion, indem nunmehr die Zusammensetzungsänderung der Lösung der Bewegung einer Linie entlang entspricht, welche sich von derjenigen Lösung entfernt, die nur an Kainit und Chlornatrium gesättigt ist. Auch die Rechnung führt zum Ziel, und beides ergibt, daß, von V_2 ausgehend, unter Kainit- und Chlornatriumausscheidung ein Punkt auf V_3V_4 ganz nahe V_3 erreicht wird, bei einer Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ 2^1/_2Na_2Cl_2\ 6K_2Cl_2\ 68^1/_2MgCl_2\ 5MgSO_4\ (\text{Punkt}\ v_3).$$

Von hier an findet Ausscheidung von Karnallit und Chlornatrium statt, und Konstruktion sowie Rechnung zeigen, daß danach wiederum die Kristallisationsbahn unweit V_4 getroffen wird, bei einer Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ ^1/_2Na_2Cl_2\ 1K_2Cl_2\ 87^1/_2MgCl_2\ 7^1/_2MgSO_4\ (\text{Punkt}\ v_4).$$

Auch auf die Ausscheidung beim Einengen des Meereswassers hat die nunmehr festgestellte Kainitbildung Einfluß, wesentlich darauf hinauskommend, daß die Ausscheidung von Chlorkalium hinfällig wird; die genaue hierauf bezügliche Angabe sei jedoch verschoben bis zur Feststellung der eventuellen Rolle, welche möglicherweise auch schon Kieserit bei 25° spielt.

Wir haben schließlich Herrn E. Basch zu danken für die wertvolle Unterstützung bei den vielen obiger Arbeit zugrunde liegenden Analysen und Löslichkeitsbestimmungen.

XXII. Gips und Anhydrit.

2. Der lösliche Anhydrit ($CaSO_4$).

I. Vorläufige Bestimmungen.

(Gemeinschaftlich mit Dr. Hinrichsen.)

Nachdem festgestellt war[1], daß bei 107° der Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) sich unter Bildung von sogenanntem Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$) verwandelt und bei dieser Temperatur (bei 970^{mm} Druck, Maximaltension des Wasserdampfes bei 107°) ein Gleichgewicht besteht, entsprechend dem Symbol:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O + 1^1/_2H_2O \text{ (flüssig)},$$

wurde die Temperatur aufgesucht, bei welcher die weitere Abspaltung des Wassers unter Anhydritbildung erfolgt.

Es lag auf der Hand, diese Temperatur oberhalb 107° zu suchen; einmal weil im allgemeinen der stufenweise Wasserverlust bei Hydraten bei allmählich ansteigender Temperatur stattfindet. Dann auch findet bekanntlich beim Gipsbrennen, nach Bildung des gewöhnlichen Handelsgipses, welcher dem erwähnten Halbhydrat entspricht, bei höherem Erhitzen unter Anhydritbildung das sogenannte Totbrennen statt, und seitens Le Chateliers[2] liegt sogar eine Bestimmung vor, nach der gleichmäßig erhitzter Gips bei 163° eine zweite Verzögerung im Temperaturanstieg zeigt. Da dieselbe bei einem Druckwechsel von 760 auf 200^{mm} ungeändert bleibt, kann die betreffende Erscheinung nicht darauf zurückgeführt werden, daß die Maximaltension des Kristallwasserdampfes bei 163° Atmosphärendruck überschreitet, und wurde also seitens Le Chateliers an die Umwandlung von Halbhydrat in Anhydrit gedacht.

Wir haben diese Beobachtung zum Ausgang gewählt, sind jedoch nicht in der Lage gewesen, die betreffende Erscheinung zu beobachten, weder bei gleichmäßigem Erwärmen mit eingetauchtem Thermometer, noch im Dilatometer, wo eine etwaige abnorme Volumänderung die Verwandlung zeigen könnte. Dennoch wollen wir nicht verneinen, daß unter Umständen beim Erhitzen von Gips gegen 163° eine Verwandlung vor sich gehen kann; jedoch haben wir die in dieser Richtung liegenden Versuche abgebrochen, als sich ganz

[1] Seite 126.

[2] Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques 1887, 8.

unerwartet zeigte, daß die gesuchte Anhydritbildung nicht oberhalb, sondern unterhalb 107° vor sich geht, allerdings aber durch Verzögerung solange ausbleiben kann, daß, wie in der mit Armstrong ausgeführten Arbeit, nur die gegenseitige Verwandlung von Gips und Halbhydrat zur Beobachtung gelangt.

Andeutung von einem derartigen Verhalten lag einerseits schon in der natürlichen Anhydritbildung vor, welche, falls Anhydrit erst bei höherer Temperatur entsteht als Halbhydrat, wohl bei einer kaum annehmbar hohen Temperatur hätte stattfinden müssen. Andererseits lag die Beobachtung vor, daß Gips schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur sämtliches Wasser als Dampf abgeben kann[1].

Die Gewißheit, daß die Bildung von Anhydrit derjenigen von Halbhydrat bei Ausschluß von Verzögerung vorangeht, bekamen wir aber erst bei Anwendung der Salpetersäure als wasserentziehendes Mittel. Die mit Armstrong ausgeführten Versuche hatten ergeben, daß eine Säure von der Zusammensetzung $NO_3H\ 2.38H_2O$ bei 50° mit Gips und kristallisiertem Halbhydrat im Gleichgewicht ist, also von 50° an Gips in Halbhydrat verwandelt. Als nun eine Säure von dieser Zusammensetzung mit durch Entwässern von Gips erhaltenem Halbhydrat (Handelsgips) im Dilatometer erwärmt wurde, um die weitere Wasserentziehung zu verfolgen, zeigte sich, daß dieselbe, allerdings erst nach einiger Zeit, schon bei 50° stattfindet und auch bei tieferer Temperatur weiterschreitet.

Nachdem einmal dieser Einblick gewonnen war, konnten wir sofort eine von uns beobachtete Tatsache hinzuziehen, die bis dahin unerklärt geblieben war. Aus den mit Armstrong durchgeführten Bestimmungen ging hervor, daß Chlornatrium erst bei 76° den Gips unter Halbhydratbildung zu entwässern anfängt, weil erst bei dieser Temperatur das Kristallwasser im Gips bei der Halbhydratbildung eine höhere Tension bekommt als diejenige der gesättigten Chlornatriumlösung. Als nun zur Prüfung dieser Schlußfolgerung ein aus Handelshalbhydrat gebildeter Gips im Dilatometer mit Chlornatrium und dessen gesättigter Lösung erwärmt wurde, zeigte sich die erwartete Volumenzunahme oberhalb 76°; dieselbe ging aber unterhalb 76° nicht zurück, sondern ein weiteres Steigen des Niveaus in der Kapillare fand statt und schritt sogar noch bei 50° weiter. Wesentlich ist für das Gelingen dieses Versuches allerdings, daß nicht gewöhnlicher, z. B. präzipitierter Gips genommen wird, denn dieser zeigt, auch nach mehreren Wochen, nur die Halbhydratbildung. Am einfachsten gelingt derselbe, falls das Dilatometer mit Handelsgips, Chlornatrium und dessen gesättigter Lösung beschickt wird. Bei gewöhnlicher

[1] Thomsen, Thermochemische Untersuchungen Bd. III, S. 249 (bei 120°); Shenstone, Cundall, Chem. Soc. J. 53. p. 544 (bei 70°).

Temperatur zeigt sich dann das Erhärten unter Kontraktion und darauf, schon von 50° an, eine bedeutend größere Ausdehnung, nach deren Vollziehung der Inhalt des Dilatometers sich in Anhydrit verwandelt hat, wie die Wasserbestimmung des von Chlornatrium und dessen Lösung befreiten Inhaltes zeigte.

II. Bildungsverhältnisse des löslichen Anhydrits.

(Gemeinschaftlich mit Dr. Weigert.)

A. Die Maximaltension des Kristallwassers im Gips bei der Anhydritbildung.

Aus den oben erwähnten Versuchen, welche zeigten, daß beim Gips die Bildung von Anhydrit bei Ausschluß von Verzögerung derjenigen von Halbhydrat vorangeht, ging hervor, daß die Maximaltension des Kristallwassers im Gips bei der Bildung von Anhydrit größer sein muß als diejenige bei der Bildung von Halbhydrat. Letztere war ermittelt, erstere blieb zu bestimmen übrig, was uns nach vielen orientierenden Versuchen im Einklang mit der Erwartung gelang.

Es kam dabei auf die geeignete Verwendung des löslichen Anhydrits an.

In bezug auf den Anhydrit ist zu bemerken, daß von demselben sicher wenigstens zwei Modifikationen zu unterscheiden sind: die bekannte in der Natur vorkommende, welche sich äußerst schwer löst und entsprechend sehr langsam erhärtet; damit identisch ist vielleicht das aus Salzlösungen von Rose und Hoppe-Seyler[1] erhaltene Produkt, möglicherweise auch der totgebrannte Gips. Daneben existiert jedoch ein verhältnismäßig leicht lösliches und äußerst schnell erhärtendes wasserfreies Kalziumsulfat, das aus Gips beim Entwässern bei niederer Temperatur erhalten werden kann; ob dasselbe mit einer der von Lacroix[2] erhaltenen Modifikation zu identifizieren ist, mag einstweilen dahingestellt bleiben[3].

Der lösliche, schnell erhärtende Anhydrit bildet in unserer Untersuchung eine geeignete Zwischenstufe zwischen dem untersuchten Halbhydrat und dem natürlichen Anhydrit, auf dessen Bildung es schließlich ankommt. Derselbe wurde aus präzipitiertem Gips im Vakuum bei 60 bis 90° unter Anwendung von Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure als Entwässerungsmittel erhalten. Eine noch bequemere Darstellungsweise ist die, daß man von aus Halbhydrat (Handelsgips) durch Hydratisierung (Erhärtungsprozeß) mit sehr viel Wasser (um das Festwerden zu vermeiden) erhaltenem Gips ausgeht. Derselbe zeigt

---

[1] Vater, Sitzungsberichte der Preuß. Akad. der Wiss. 1900, S. 270.
[2] Ebenda S. 292.
[3] Siehe auch Potilitzin, Chem. Soc. J. Abstr. 1895, p. 350.

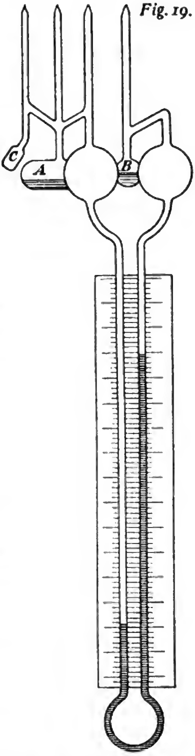


Fig. 19.

die Eigenschaft, beim Erwärmen auf 100° ohne im Vakuum arbeiten zu müssen, in den löslichen Anhydrit überzugehen, während unter diesen Umständen präzipitierter Gips sich meistens in Halbhydrat verwandelt. Da das Ziel der Untersuchung in erster Linie auf die Tensionsbestimmung gerichtet war, wurde auf eine völlige Entwässerung verzichtet und meistens bis auf ein Prozent Wasserrückstand fortgeschritten.

Die Beobachtung der äußerst großen Leichtigkeit, mit welcher der lösliche Anhydrit erhärtet, d. i. Wasser unter Gipsbildung aufnimmt, worin derselbe sogar den Handelsgips bedeutend übertrifft, führte dann zur Methode der Tensionsbestimmung. Unsicher war es, die Maximaltension des Gipses bei der Anhydritbildung unter Anwendung von Gips im Tensimeter zu bestimmen, da sich bei der Wasserabgabe aus dem Gips dann in erster Linie Halbhydrat bildet, wie die seinerzeitige Bestimmung von Donnan[1] zeigte. Der umgekehrte Weg aber, ausgehend vom Anhydrit, unter Zuführung von Wasserdampf, erschien geeignet. Der lösliche Anhydrit wurde deshalb in bekannter Menge mit einer genügenden Menge Wasser in Dampfform zusammengebracht und die Einstellung der Maximaltension in einem etwas modifizierten Tensimeter Fig. 19 verfolgt. Dasselbe hat einerseits (in *B*) Phosphorpentoxyd, andererseits (in *A*) den löslichen Anhydrit unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Dann aber ist die Anhydritseite noch mit einem Ansatzgefäß *C* versehen, in welches die Hälfte der Wassermenge gebracht wurde, welche aufgenommen werden konnte. Beim Evakuieren ließ man das Wasser gefrieren und wurde dann in der üblichen Weise beobachtet, anfangs bei 72°, weil auch für diese Temperatur eine Tensionsbestimmung seitens Donnans für Gips-Halbhydrat vorlag. Als sich dann tatsächlich zeigte, daß der so erhaltene Tensionswert den von Donnan erhaltenen bedeutend überstieg, wurde ganz

[1] Seite 136.

in der erwähnten Weise die Tensionsbestimmung mit kristallisiertem Halbhydrat wiederholt und dann drittens noch ein Tensimeter angefertigt, welches erlaubte, direkt die Tensionsdifferenz abzulesen unter Anwendung von Anhydrit einerseits und Halbhydrat andererseits mit zwei entsprechend angeblasenen Wassergefäßen.

Die Ablesungen (mit Luftkorrektur) waren in Millimeter Quecksilber bei 0°:

1. Lösliches Anhydrit zeigte anfangs bei 72° (korr.) 252.6, was der Maximaltension des Wasserdampfes (254.3) nahezu gleichkommt; die Tension sinkt dann regelmäßig und schwankt nach drei Tagen zwischen 207.1 und 205.9. Endwert 206.1.

2. Halbhydrat zeigte anfangs 265.5, sinkt dann schnell bis zum nächsten Tag auf 173.9. Bisweilen zeigen sich in diesem Tensimeter plötzliche Schwankungen, die den Wert fast auf den obigen hinaufführen (Maximum 199) und, wie nachher zu erörtern, wohl veranlaßt sind durch lokale Verwandlung von Halbhydrat in Anhydrit und Gips, Endwert 179.8.

3. Die Differenz stellte sich nach einigen Tagen auf 17^{mm} ein, mit einem Mehrbetrag seitens der Gipsanhydritmischung.

Da die Tensionsbestimmungen, so ausgeführt, immer nur einem von höherer Tension herabsinkenden Maximalwert entsprechen, wurde nunmehr von niederer Tension aufsteigend beobachtet und deshalb zunächst abgekühlt, bei abnehmender Tension beobachtet und dann erwärmt, um die Bestimmung bei zunehmender Tension zu wiederholen. Die nachfolgende Tabelle enthält die so ermittelten Endwerte:

Temperatur	Anhydrit-Gips I	Anhydrit-Gips II	Halbhydrat-Gips	Differenz	Bemerkung
72°	206.1	—	179.8 (179)	17	Abn. Tension
72	204.6	204.9	—	(8.5)	Zun. ,,
60	107.7	—	89.7 (91.4)	15.5	Abn. ,,
60	104.7	105.5	89.2	15.6	Zun. ,,
48.8	57.7	57.8	46.9 (46.4)	12	Abn. ,,
48.8	57.4	57.2	43.9	14.4	Zun. ,,
25	14.3	14.2	9.6 (9.1)	3.9	Abn. ,,
15.3	7.3	7.5	—	2.5	,, ,,

Wir fügen hinzu, daß das zur Bestimmung der Halbhydrat-Adhydritdifferenz benutzte Tensimeter, nachdem es mehrwöchentlich von 72° auf 15°.3, dann von 15°.3 auf 72° erhitzt wurde, schließlich bei 72° einen allmählich abnehmenden Wert zeigte, wohl daher rührend, daß die Verwandlung von Halbhydrat, worüber nachher ausführlich zu berichten ist, weit vorgeschritten war.

In erster Linie sei bemerkt, daß die beim Gips-Halbhydrat beobachteten Tensionen, besonders bei fallender Tension, wo noch die Verwandlung des Halbhydrats am wenigsten vorgeschritten war, mit den früher ermittelten Werten befriedigend übereinstimmen. Letztere sind zum Vergleich in Klammern rechts von unseren Zahlen angeführt.

In zweiter Linie lassen sich die Werte für Gips-Anhydrit durch eine Formel wiedergeben, die wir benutzt haben, um weitere Konsequenzen zu ziehen. Am besten geeignet erschienen dabei wieder die bei fallender Tension gemachten Beobachtungen, weil dabei die Halbhydratbildung ausgeschlossen ist. Diese Formel ist aus der bekannten Beziehung:

$$\frac{dlP}{dT} = \frac{p}{2T^2}$$

erhalten, worin P die Maximaltension, q die Wärmeentwickelung bei Bindung von 18 kg Wasserdampf an Anhydrit. Wird diese Beziehung auf die Tension des Wasserdampfes (P_w) angewendet, so entsteht:

$$\frac{dlP_w}{dT} = \frac{p_w}{2T^2},$$

worin q die latente Verdampfungswärme von 18^{kg} Wasser, also:

$$\frac{dl\frac{P}{P_w}}{dT} = \frac{q-q_w}{2T^2} = \frac{Q}{2T^2},$$

worin Q die Wärme, entwickelt bei Bindung von 18^{kg} flüssigem Wasser an Anhydrit. Eine befriedigende Übereinstimmung wird dann erst erzielt, falls berücksichtigt wird, daß diese Wärme sich mit der Temperatur ändert, entsprechend der Differenz (k) der spezifischen Wärme von Gips und dem Komplex Anhydrit-wasser, also:

$$Q_T = Q_0 + kT.$$

In dieser Weise entsteht schließlich:

$$\log P = \log P_w + \frac{3341.5}{T} + 25.905 \log T - 75.5198,$$

welche Beziehung in der folgenden Tabelle benutzt ist, unter der Bemerkung, daß wir derselben nur einen empirischen Charakter beilegen möchten:

Temperatur	Tension gefunden	Tension berechnet
72°	206.1	(206.1)
60	107.7	(107.7)
48.8	57.7	(57.7)
25	14.3	14.5
15.3	7.4	8

B. Bildungstemperatur des löslichen Anhydrits.

Im Einklang mit dem anfangs erwähnten Befund, daß die Bildungstemperatur des Anhydrits unterhalb derjenigen des Halbhydrats liegt, hat sich die Tension der Gips-Anhydritmischung höher gezeigt als diejenige der Mischung von Gips und Halbhydrat. Bei der nunmehrigen Bekanntheit dieser Tension läßt sich die Umwandlungstemperatur für den Vorgang:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows CaSO_4 + 2H_2O \text{ (flüssig)}$$

annähernd schätzen, und dazu hat wesentlich unsere obige Formel gedient, welche eine bedeutende Extrapolation für tiefe Temperaturen erlaubt, was wohl zu einer kleinen Extrapolation nach oben berechtigt.

Bei dieser Umwandlungstemperatur wird die Tension des Wassers im Gips-Anhydrit derjenigen des Wassers gleich, also:

$$P = P_w,$$

woraus sich nach der angeführten Formel ergibt:

$$75.5198 = \frac{3341.5}{T} + 25.905 \log T,$$

also:

$$T = 273 + 89.$$

Die Umwandlungstemperatur würde demnach unter 100° liegen, was sich vollkommen bestätigte. Dazu wurde ein Dilatometer mit löslichem Anhydrit oder Handelsgips angefüllt und bei 100° mit Wasser als Füllflüssigkeit versehen.

Nachdem die die Gipsbildung begleitende Kontraktion vollzogen war, ließ sich die gesuchte Umwandlung von Gips in Anhydrit bei 105° einleiten. Dieselbe schritt dann unter starker Ausdehnung weiter bei 100°, langsamer bei 92° und ließ sich noch bei 90° beobachten. Eine Rückverwandlung trat jedoch nicht ein, weil, was sich bei Untersuchung des Dilatometerinhalts zeigte, der gebildete lösliche Anhydrit sich in die unlösliche Modifikation umgewandelt hatte.

Aus demselben Grunde ist auf eine bei 100° durchgeführte Löslichkeitsbestimmung nicht allzuviel Wert zu legen; dieselbe ergab allerdings wie erwartet, daß Gips bei dieser Temperatur löslicher ist (0.21 Prozent) als der lösliche Anhydrit (0.19 Prozent), welcher sich aber bei diesem Versuch auch schon in unlöslichen Anhydrit umgewandelt haben mag.

C. Metastabilität des Halbhydrats.

Tritt, wie gezeigt, die Bildung des Anhydrits aus Gips schon bei einer tieferen Temperatur ein als diejenige von Halbhydrat, so muß letzterer Körper sich gemäß der Gleichung

$$4CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3CaSO_4,$$

verwandeln können, mit anderen Worten: nicht stabil resp. metastabil sein.

Darauf weist auch schon in den natürlichen Salzlagern das Fehlen einer Zwischenschicht von Halbhydrat an der Grenze von Gips und Anhydrit hin, wovon wir uns noch absichtlich an Ort und Stelle überzeugt haben. Wir konnten jedoch auch direkt den Nachweis der Nichtstabilität dieses Halbhydrats liefern.

Einerseits, besonders beim Erwärmen, zeigt der Handelsgips eine starke Kontraktion, die sich bei 90° in wenigen Tagen vollzieht, wie aus einem Versuch mit Dilatometer, und Petroleum als Füllflüssigkeit, hervorging; diese Kontraktion wird von einer kleinen Ausdehnung nachgefolgt. Die tiefgehende Änderung, welche hierbei das Halbhydrat erlitten hat, zeigte sich an einer gleichzeitig ohne Petroleum erhitzten Probe; dieselbe war nach Abkühlen zusammengebacken. Offenbar ist also die Umwandlung in Gips und Anhydrit unter Volumenabnahme erfolgt und dann (oberhalb 89°) die Teilschmelzung des neugebildeten Gipses unter Ausdehnung. Noch ein zweites charakteristisches Merkmal ließ sich hierbei zur Beurteilung der stattgefundenen Änderung anwenden: der Handelsgips, der 6.7 Prozent Wasser enthielt, verlor im Dampftrockenschrank nach vier Stunden nur 1.7 Prozent; nach vollzogener Verwandlung bei 90° war der Wasserverlust unter diesen Umständen 5.4 Prozent, was der Verwandlung des neugebildeten Gipses in Halbhydrat entspricht. Schließlich kann noch auf die obigen Versuche im Tensimeter hingewiesen werden, bei welcher die Tension von Gips-Halbhydrat bisweilen sprungweise sich in diejenige von Gips-Anhydrit verwandelte, während beim lange fortgesetzten Versuch im Differentialtensimeter der Unterschied sich allmählich ausglich.

Es sei bemerkt, wie uns von Herrn Prof. Seger mitgeteilt wird, daß auch beim Lagern der Handelsgips eine allmähliche Verwandlung zeigt, indem der Wasserbedarf bei Herstellung einer zum Gießen geeigneten Mischung geringer wird. Ein Gips z. B., der frisch gekocht 91 Prozent seines Gewichts an Wasser verbrauchte, bis die flüssige Schicht über dem eingestreuten Gips verschwunden war, verbrauchte nach vier Wochen nur noch 72 Prozent, nach drei Monaten nur 59 Prozent. Ob diese so schnell stattfindende Verwandlung sich mit dem oben Bezeichneten deckt, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls aber unterscheiden sich nach unseren Bestimmungen alte Gipsproben ganz

im Sinne des oben bei 90° erhitzten Präparats, und zwar durch die Fähigkeit, in vier Stunden bei 100° eine bedeutende Wassermenge abzugeben. Wir schalten hier die diesbezüglichen Resultate ein mit Proben, angeblich von beigefügtem Alter:

	Gesamtwasser	Wasserverlust nach 4 St. bei 100°
Frische Probe	7.74 Prozent	1.24 Prozent
1 Jahr alt	7.62 ,,	1.3 ,,
2 Jahre ,,	9.3 ,,	4.06 ,,
5 ,, ,,	6.7 ,,	1.7 ,,
8 ,, ,,	9.53 ,,	4.54 ,,
Bei 90° verwandelt	6.7 ,,	5.4 ,,

und bemerken, daß die Mehrabgabe des Wassers, bei genauer Betrachtung der obigen Zahlen, nicht nur von der Feuchtigkeit herrührt, welche einige der angeführten älteren Proben offenbar aufgenommen haben.

XXIII. Das Auftreten von Kieserit bei 25°.

Abschluß und Zusammenfassung der bei Sättigung an Chlornatrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate.

Kieserit ($SO_4Mg \cdot H_2O$), ein Produkt der Wasserentziehung aus dem gewöhnlichen Magnesiumsulfat ($SO_4Mg \cdot 7H_2O$) läßt sich bekanntlich durch Erhitzen auf trockenem Wege und durch Anwendung von wasserentziehenden Mitteln, wie Magnesiumchloridlösung, auf nassem Wege[1] erhalten. Wir haben uns bemüht, die Temperaturgrenze im ersten Fall und die Konzentrationsgrenze bei gegebener Temperatur im letzten Fall zu bestimmen.

In erster Hinsicht wurde gefunden, daß Kieserit aus Magnesiumsulfat, nach dessen Umwandlung in Hexahydrat bei 48°, schon bei einer unerwartet tiefen Temperatur (67° bis 68°) entsteht[2]. Damit scheiden die früher beschriebenen Hydrate[3] $SO_4Mg \cdot 5H_2O$ und $SO_4Mg \cdot 4H_2O$, die sich erst bei $77^1/_2$° bilden, aus der Untersuchung als instabil aus; deren Auftreten ist nur einer Verzögerung bzw. dem Ausbleiben von Kieserit zuzuschreiben, und schon bei deren Bildungstemperatur werden sie sich bei Berührung mit Kieserit, allerdings langsam, in denselben umwandeln. Das ebenfalls beschriebene Fünfviertelhydrat $(MgSO_4)_4 5H_2O$ [4] hat eine Bildungstemperatur, die derjenigen des Kieserits so nahe liegt, daß, falls dieser Körper tatsächlich von Kieserit verschieden ist, dessen Existenzgebiet ein so kleines ist, daß seine Berücksichtigung für unseren Zweck wertlos ist.

Was die Bildung von Kieserit bei 25° unter Einfluß von wasserentziehenden Mitteln betrifft, so entspricht es dem obigen Verhalten, daß, wo $SO_4Mg \cdot 5H_2O$ in den magnesiumchloridreichen Lösungen auftritt, sich auch Kieserit bilden kann, und so haben wir die Grenzen seines Auftretens bei 25° ermittelt. Die drei oben erwähnten Hydrate fallen dabei aus der Untersuchung fort, was eine wesentliche Vereinfachung der Verhältnisse bedeutet.

[1] Precht, Ber. der D. Chem. Ges. **14**, 2131.

[2] Étard fand, wohl durch Ausbleiben der Kieseritbildung, erst bei 123° einen Knick in der Löslichkeitskurve von Magnesiumsulfat (Comptes rendus **106**, 741).

[3] Seite 69.

[4] Seite 94.

Es sei hinzugefügt, daß Herr Cottrell, um dieser Untersuchung des Magnesiumsulfats eine weitere Abrundung zu geben, auch das sich bei tieferer Temperatur ausscheidende wasserreichere $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ mitberücksichtigt hat.

I. Die stufenweise Entwässerung des Magnesiumsulfats bei ansteigender Temperatur.

A. Dodekahydrat ($MgSO_4 \cdot 12H_2O$).

Das wasserreichste Hydrat $MgSO_4 \cdot 12H_2O$, von Fritzsche[1] beschrieben, scheint bei tieferer Temperatur der weiteren Wasseraufnahme unfähig. Herr Cottrell verfolgte dessen Verhalten in Berührung mit wässeriger Lösung bis zur kryohydratischen Temperatur — 3°9, welche mit dem Beckmann bestimmt wurde. Mit demselben Apparat ließ sich auch die Verwandlung des betreffenden Salzes in das Heptahydrat bei + 1°8 leicht verfolgen.

B. Hepta- und Hexahydrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $SO_4Mg \cdot 6H_2O$).

Auch die Untersuchung der oberen Existenzgrenze des Heptahydrats bietet keine Schwierigkeit, da die Verwandlung in Hexahydrat nur unbedeutend verzögert wird. Allerdings macht sie sich schon bei Anwendung der thermometrischen Methode geltend, welche sie noch gerade bestimmen läßt, während schon in diesem Fall die dilatometrische Methode die geeignetere ist, vermittels derer van der Heide[2] die Umwandlungstemperatur bei 48°2 fand.

C. Instabilität von Penta- und Tetrahydrat.

Bei der weiteren Wasserabspaltung macht sich nun die Verzögerung in steigendem Grade bemerkbar und führt zum Auftreten von einer ganzen Reihe von Hydraten, die sich nachher dem Kieserit gegenüber als instabil gezeigt haben, wie aus einer systematischen Bestimmung der Umwandlungstemperaturen hervorging.

In dieser Hinsicht stellte Herr Estreicher-Rozbiersky fest, daß die Verwandlung von Hexa- in Pentahydrat sich oberhalb $77^1/_2{}^0$ vollzieht unter Ausdehnung und unterhalb dieser Temperatur unter Kontraktion rückgängig wird. Die Verwandlung von Penta- in Tetrahydrat erfolgt eigentümlicherweise unter Kontraktion[3], bei einer Temperatur, die von $77^1/_2{}^0$ so wenig

[1] Ann. Phys. und Chem. **42**, 57.

[2] Inaug.-Diss. Amsterdam 1893, p. 12.

[3] Dieselbe wurde wohl auch schon von E. Wiedemann bei 92° beobachtet (Wiedemanns Ann. Phys. und Chem. **17**, 571).

verschieden ist, daß es mit dem Dilatometer nicht gelang, eine Differenz festzustellen, was ganz dem früher beschriebenen[1] kleinen Existenzgebiet des Pentahydrats entspricht.

Ganz unerwartet stellte sich dann heraus, daß die weitere Entwässerung bis zum Kieserit nicht erst bei höherer, sondern schon bei tieferer Temperatur erfolgt, wodurch sich die eben erwähnten Hydrate als instabil herausstellen. Bemerkt sei, daß sie dasselbe ohne weiteres nicht verraten und als wohlausgebildete durchsichtige Kristalle sich jahrelang halten können; die Instabilität geht jedoch aus den folgenden Versuchen unzweifelhaft hervor.

In denselben wurde, um den Bildungsverhältnissen des Kieserits näher zu treten, die Bildungstemperatur von Fünfviertelhydrat festzustellen gesucht und ein Dilatometer mit der Mischung von diesem und Tetrahydrat im Verhältnis 1 : 10 beschickt.

Die ursprüngliche Niveaueinstellung war:

$$N = 29 + 3.29\,t.$$

Die Verwandlung wurde bei etwas höherer Temperatur eingeleitet, und so zeigte sich bei 100° ein Anstieg von 86^{mm}, welcher sich bei 80° noch um 190^{mm} vermehrte. Abgekühlt war nach Rückverwandlung die Einstellung jedoch nicht mehr die ursprüngliche, sondern bei 8° 210^{mm}, während 55^{mm} sich aus obiger Formel berechnet. Hierdurch wurde der Gedanke nahe gelegt, daß sich nicht $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, sondern $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ gebildet hatte und $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ als instabil ausscheidet, indem schon unterhalb $77^1/_2{}^0$ (wobei die Bildung von Tetrahydrat erfolgt) $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ sich in $(MgSO_4)_4 5H_2O$ verwandelt. Dementsprechend zeigte das Dilatometer nunmehr ein Steigen bei 71°,4 um 32^{mm} in 20 Stunden, bei 64° dagegen ein Fallen um 14^{mm} in 12 Stunden, also tatsächlich eine unterhalb $77^1/_2{}^0$ liegende Umwandlungstemperatur.

Um hierüber völlig im klaren zu sein, wurde nunmehr ein Dilatometer direkt mit der Mischung $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $(MgSO_4)_4\,5H_2O$ im Verhältnis 9 : 1 angefüllt. Die Anfangseinstellung war:

$$N = -513 + 10.14\,t.$$

Wie erwartet zeigte sich jetzt unterhalb $77^1/_2{}^0$ die Umwandlung:

bei 74°,6 steigt das Niveau 50^{mm} in 72 Stunden,
„ 59°,4 fällt das Niveau in 20 Minuten zum ursprünglichen Stand 99 (ber. 100) zurück,
„ 72° steigt dasselbe 26^{mm} in 24 Stunden,
„ 67°,2 fällt dasselbe 4^{mm} in 36 Stunden.

[1] Seite 69.

Die gesuchte Umwandlungstemperatur liegt also unterhalb $77^1/_2{}^0$ und zwar unweit 68^0.

Um dieses unerwartete Resultat zu bestätigen, wurde nunmehr die tensimetrische Methode angewendet und die Tension der Mischung $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $(MgSO_4)_4 5H_2O$ mit derjenigen der gesättigten Lösung von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ verglichen.

Ein mit Paraffinöl gefülltes Tensimeter gab bei 67°8 einen Überdruck von 36^{mm} seitens der Lösung, welcher bei 72^0 sich zugunsten des trocknen Salzgemisches mit $10^{mm}5$ Überdruck verwandelte.

Die Lage der Umwandlungstemperatur unterhalb $77^1/_2{}^0$ ist damit bestätigt und unzweifelhaft festgestellt.

D. Der Kieserit ($SO_4Mg \cdot H_2O$).

Als obiger Tensimeterversuch mit durch Entwässerung erhaltenem Kieserit wiederholt wurde, erhielten wir ein so wenig verschiedenes Resultat:

	Tension in Millimetern Hg bei der betreffenden Temperatur 65°3	70°
SO_4Mg6H_2O, Kieserit	151.2	190.1
„ Lösung	154.2	187.4

daß die Unterscheidung zwischen Kieserit und Fünfviertelhydrat, als ohne jeden Belang, falls tatsächlich eine Differenz vorliegt[1], aufgegeben wurde und die Bildungstemperatur von Kieserit nunmehr direkt ermittelt, ohne die zwischen demselben und dem gewöhnlichen Magnesiumsulfat liegenden Hydrate besonders zu berücksichtigen.

Das Erhärten des natürlichen Kieserits und die umgekehrte Erscheinung, das Erweichen der einmal erhärteten Masse, gaben dabei die orientierenden Anweisungen, wobei uns ein von Dr. Precht geschenkter sekundärer Kieserit,

[1] Ob damit die Existenz dieses Hydrats in Frage gestellt ist, haben wir vergeblich zu entscheiden gesucht. Tatsache ist, daß die künstliche Erhaltung eines Produktes von der Formel $SO_4Mg . H_2O$ eine schwierige Aufgabe ist und man meistens auf Produkte stößt, die, der Zusammensetzung nach, zwischen Fünfviertelhydrat und Kieserit liegen; auf trockenem Wege, bei Anwendung von Magnesiumchlorid oder Salpetersäure als wasserentziehende Mittel, war dies der Fall. Nur unter Benutzung von Schwefelsäure wurde ein Produkt von richtiger Zusammensetzung erhalten.

Hr. Centnerschwer erhielt z. B. beim Erhitzen von 200^{ccm} SO_4H_2 und 100^{ccm} einer Lösung von 60^{gr} $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ in 150^{gr} H_2O während 6 Stunden bei 100° ein Produkt, das unter dem Mikroskop sich als rechtwinklig abgegrenzte Vierecke zeigte und mit Alkohol gewaschen nach Trocknen 13.55 Prozent statt 13.02 Prozent Wasser enthielt. Hr. Smith behandelte 50^{gr} $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ mit 50^{gr} SO_4H_2 während 20 Stunden bei 80°—90°. In derselben Weise gereinigt, ergab die Analyse 13.12 Prozent und bei zweiter Darstellung 13.08 Prozent Wasser, was dem Kieserit sehr nahe entspricht.

der nach Auswaschen mit Wasser sich als analysenrein erwies, vorzügliche Dienste leistete.

Bekanntlich bildet der mit Wasser angemischte Kieserit bei gewöhnlicher Temperatur unter Heptahydratbildung den Kieseritstein. Diese Bildung wurde nun bei ansteigender Temperatur unter begünstigenden Umständen verfolgt. Als solche dienten feine Verteilung des Kieserits und Zusatz von Heptahydrat in inniger Mischung, unter Anfeuchtung mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung. Wir haben in dieser Weise festgestellt, daß beim Eintauchen in Bäder von konstanter Temperatur die betreffende halbflüssige Mischung (unter Paraffinöl, um Wasserverdunstung zu vermeiden) noch bei 65°, allerdings erst nach mehreren Tagen, erhärtet.

Um die obere Grenze festzustellen, wurden dann erhärtete Stäbchen in Paraffinöl bei konstanter Temperatur gehalten und gefunden, daß noch bei 68°, allerdings wieder erst nach mehreren Tagen, Erweichen eintritt.

Die weitere Bestätigung und womöglich Einschränkung der Grenzen ist dann dilatometrisch erfolgt, unter Anfüllung des Dilatometers mit aus Kieserit erhaltenem Kieseritstein. Ein erstes Dilatometer wurde von 65° an erhitzt, um festzustellen, wo eine allmähliche Ausdehnung, als Zeichen der Kieseritbildung, anfängt, ein zweites von 75° abwärts, um festzustellen, wo diese aufhört. Das erste fing bei 68° zu steigen an (5^{mm} in 18 Tagen), blieb bei 67° konstant während 10 Tagen. Das zweite stieg noch bei 69° (4^{mm} in 13 Tagen) an, sank bei 67° (7^{mm} in 10 Tagen). Wir können also die gesuchte Temperatur als zwischen 67° und 68° festgestellt betrachten.

II. Die stufenweise Entwässerung des Magnesiumsulfats bei 25°.

Die Andeutungen, welche die erwähnte Untersuchung gab, daß bei ansteigender Temperatur zwei Hydrate als instabil ausfallen und ein drittes so wenig in Existenzbedingungen vom Kieserit abweicht, daß es damit praktisch zusammenfällt, vielleicht identisch ist, sind nun auf die bei 25° durchgeführte Untersuchung angewendet.

Eine hierauf bezügliche Andeutung lag schon in der Tensionsbestimmung von Herrn Euler vor. Als derselbe die Tension der an $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $5H_2O$ gesättigten Lösung ($1000H_2O$ $2Na_2Cl_2$ $83^1/_2MgCl_2$ $9MgSO_4$), sowie die an $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ und $MgSO_4$ $4H_2O$($1000H_2O$ $1Na_2Cl_2$ $86MgCl_2$ $8MgSO_4$) in Berührung mit den beiden Salzen bestimmte, zeigte sich anfangs nahezu Gleichheit und eine Zeitlang Konstanz. Bei Fortsetzung stieg jedoch die Tension allmählich an, was auf Instabilität des betreffenden Systems und Ausscheidung irgendeines Körpers aus der Lösung hinwies.

Wir haben uns darum bemüht, die Reihenfolge der Hydrate bei 25° direkt festzustellen, indem als wasserentziehendes Mittel Salpetersäure benutzt wurde.

In erster Linie wurde die Salpetersäure aufgesucht, welche mit $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ und $SO_4Mg \cdot 6H_2O$ im Gleichgewicht ist. Unter dem Mikroskop wurden verschieden konzentrierte Säuren mit Hepta- und Hexahydrat in Berührung gebracht und die Verwandlung verfolgt. Bei so erlangter ungefährer Kenntnis der Grenzkonzentration wurde eine etwas zu konzentrierte und eine etwas zu verdünnte Säure mit der Mischung beider Hydrate bei 25° gerührt und so von zwei Seiten die Grenze erreicht, welche der Zusammensetzung:

$$1000H_2O \ \ 62^1/_2MgSO_4 \ \ 116NO_3H$$

entsprach.

Die in Berührung mit $SO_4Mg \cdot 6H_2O$, $SO_4Mg \cdot 4H_2O$ befindliche Lösung, welche nach früheren wenig von der mit $SO_4Mg \cdot 6H_2O$ und SO_4Mg4H_2O in Berührung befindlichen differieren muß, wurde dann untersucht und zeigte sich als:

$$1000H_2O \ \ 67MgSO_4 \ \ 140^1/_2NO_3H;$$

dann wurde in derselben Weise die Flüssigkeit dargestellt, welche mit $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $(MgSO_4)_45H_2O$ im Gleichgewicht ist; sie hatte die Zusammensetzung:

$$1000H_2O \ \ 65^1/_2MgSO_4 \ \ 132NO_3H.$$

Auch hier geht also das Fünfviertelhydrat dem Penta- und Tetrahydrat voran, welche also aus der Untersuchung bei 25° fortfallen. Bei der ungefähren Gleichheit der Bildungsbedingungen von Fünfviertelhydrat und Kieserit kann denn auch ersteres außer Betracht gelassen werden und ist die letzterwähnte Lösung als im Gleichgewicht mit Hexahydrat und Kieserit zu betrachten.

III. Die Umgrenzung des Kieseritfeldes bei 25°.

Das Auftreten von Kieserit bei 25° hat auf unsere früheren Löslichkeitsbestimmungen insoweit Einfluß, als einige derselben sich auf an Kieserit übersättigte Lösungen beziehen können, was sich wohl am empfindlichsten zeigen würde im Kristallisationsendpunkt, bei gleichzeitiger Sättigung an Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Karnallit und Chlornatrium, mit einer Zusammensetzung:

$$1000H_2O \ \ ^1/_2K_2Cl_2 \ \ 100MgCl_2 \ \ 5MgSO_4.$$

Bei der Abrundung auf halbe Moleküle (wodurch Chlornatrium ganz fortfällt), mußte die Änderung im Magnesiumsulfatgehalt mehr als 5 Prozent betragen, um sich im obigen Ausdruck geltend zu machen, was von vornherein sehr un-

wahrscheinlich war. Ein direkter Versuch ergab, daß die betreffende Lösung, mit einem spezifischen Gewicht $d_4^{25} = 1.3513$ und 1.79 Prozent SO_4, nach siebzigstündigem Rühren mit feingepulvertem Kieserit bis 25° keine merkbare Abnahme im Schwefelsäuregehalt zeigte: $d_4^{25} = 1.3517$ und 1.8 Prozent SO_4.

Können wir also von etwaiger Änderung in der Zusammensetzung der Lösungen Abstand nehmen, so bleibt nur die Umgrenzung des Kieseritfeldes zu ermitteln, was sich an Hand des vorliegenden Materials mit Hilfe einiger Kontrollbestimmungen tun läßt.

Nur die Grenze zwischen Kieserit und Hexahydrat muß dabei festgestellt werden als eine Linie, die zwei Punkte auf der Sättigungskurve resp. für Magnesiumsulfat und ClNa (*JL* in der Figur 2, Tafel 4) und für Magnesiumsulfat, Kainit und ClNa (*XR* in der Figur) verbindet.

Die Lage dieser Grenze ist aus dem Salpetersäureversuche sehr annähernd bekannt.

Aus folgender Tabelle

	auf 1000 H_2O $MgSO_4$	NO_3H
A. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $6H_2O$	$62^1/_2$	116
B. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kieserit	$65^1/_2$	132
C. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $4H_2O$	67	$140^1/_2$

zeigt sich, daß die Differenz zwischen *A* und *B* zwei Drittel beträgt von derjenigen zwischen *A* und *C*. Auf dieser Grundlage ist die Zusammensetzung gesucht der magnesiumchloridhaltigen Lösung, welche bei Sättigung an Chlornatrium mit Hexahydrat und Kieserit im Gleichgewicht ist, und die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung durch den Versuch kontrolliert.

Bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid liegt die Grenze:

	Auf 1000 H_2O $MgSO_4$	$MgCl_2$	Na_2Cl_2
A (Fig. *J*) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $6H_2O$ [1]	12	$67^1/_2$	4
C (Fig. *L*) $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $4H_2O$ [2]	$8^1/_2$	85	$1^1/_2$

Darnach wird, auf halbe Moleküle abgerundet:

B · $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kieserit	$9^1/_2$	79	$2^1/_2$

Diese Lösung wurde dargestellt und mit den Körpern, an denen sie gesättigt sein soll, Hexahydrat, Kieserit und Chlornatrium in Berührung gebracht. Eine Änderung zeigte sich auch nach längerer Zeit nicht und so ist die vermutete Zusammensetzung als richtig aufzufassen.

---

[1] Seite 162.

[2] Seite 77; das Mittel von *L* und *M*, die fast zusammenfallen.

Die Lage des entsprechenden Punktes auf der Kainitgrenze ist von der obigen wenig entfernt, da dem Magnesiumsulfatgebiet nur ein schmaler Streifen entspricht (s. Fig.). Überdies laufen auf diesem Gebiet zwei entsprechende Grenzlinien, *JX* für Magnesiumhepta- und -hexahydrat einerseits, andererseits *LZ* für Magnesiumsulfat und -chlorid, gegeben durch die auf $1000 H_2O$ enthaltene Menge:

	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$
J	4	—	$67^1/_2$	12
X	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13
L	1	—	102	5
Z	0	$^1/_2$	100	5

In beiden ist bei Sättigung an Kainit die Magnesiumchloridmenge um 2 vermindert; anzunehmen ist, daß dasselbe mit der zwischenliegenden Grenze ebenfalls so sein wird und der auf *RX* liegende Grenzpunkt einer Magnesiumchloridmenge von 77 entsprechen wird. Interpoliert würde dann diese Lösung folgende Zusammensetzung haben:

	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_2$
R	$^1/_2$	1	$85^1/_2$	8
X	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13
gesuchte Lösung	$1^1/_2$	2	77	10

Diese Lösung ist dann ebenfalls mit den Bodenkörpern, an denen Sättigung vorliegen soll, in Berührung gebracht und zeigte sich ebenfalls wesentlich ungeändert (vielleicht noch etwas übersättigt an Kainit).

IV. Zusammenstellung der Bestimmungen, welche sich auf die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium beziehen, bei 25° und Sättigung an Chlornatrium.

Mit der Umgrenzung des Kieseritfeldes sind wohl die Bestimmungen zum Abschluß gebracht, welche sich bei 25° und Sättigung an Chlornatrium auf die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium beziehen. Unerwartet traten dabei schon Leonit, Kainit und Kieserit auf; von sonstigen Mineralvorkommen fehlen nur zwei, Langbeinit und Löweit. Diese treten aber bei 25° ganz bestimmt nicht auf und verwandeln sich bei dieser Temperatur in Berührung mit denjenigen Lösungen, in denen sie sich in erster Linie bilden würden; diese Mineralien weisen also auf eine oberhalb 25° liegende Temperatur bei der natürlichen Salzlagerbildung hin.

Da die diesbezüglichen Daten in verschiedenen Abhandlungen enthalten sind, seien dieselben hier zusammengestellt und graphisch wiedergegeben in

einer Figur, welche nunmehr das ganze Verhalten beim Auskristallisieren der betreffenden Lösungen wiedergibt:

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2C_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O. —	$55^1/_2$	—	—	—	—
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$2^1/_2$	—	103	—	—
B. KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	$12^1/_2$
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit	1	$^1/_2$	$103^1/_2$	—	—
E. KCl, Karnallit	2	$5^1/_2$	$70^1/_2$	—	—
F. KCl, Glaserit	44	20	—	—	$4^1/_2$
G. Na_2SO_4, Glaserit	$44^1/_2$	$10^1/_2$	—	—	$14^1/_2$
H. Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	$16^1/_2$	3
I. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit	26	—	7	34	—
J. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	$67^1/_2$	12	—
K. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kieserit	$2^1/_2$	—	79	$9^1/_2$	—
L. Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	102	5	—
M. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	$21^1/_2$	14	—
N. KCl, Schönit, Leonit	14	11	37	$14^1/_2$	—
P. KCl, Leonit, Kainit	9	$9^1/_2$	47	$14^1/_2$	—
Q. KCl, Kainit, Karnallit	$2^1/_2$	6	68	5	—
R. Karnallit, Kainit, Kieserit	$^1/_2$	1	$85^1/_2$	8	—
S. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14	8
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	$27^1/_2$	$10^1/_2$	$16^1/_2$	$18^1/_2$	—
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	$10^1/_2$	23	19	—
V. Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	19	—
W. Leonit, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	9	$7^1/_2$	45	$19^1/_2$	—
X. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13	—
Y. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, Kieserit	$1^1/_2$	2	77	10	—
Z. Karnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit	0	$^1/_2$	100	5	—

Sämtliche Daten sind in der früher angegebenen Weise in die Figur eingetragen, worin *OA*, *OB* und *OC* die Achsen für bzw. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat darstellen. Die Felder entsprechen der Sättigung an Chlornatrium und folgenden Körpern:

Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
1. *ALZD*	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Bischoffit
2. *BFMNPQE*	KCl	Sylvin
3. *CGSH*	Na_2SO_4	Thenardit
4. *DZRQE*	$MgCl_3K \cdot 6H_2O$	Karnallit
5. *FMTSG*	$K_3Na(SO_4)_2$	Glaserit

	Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung.
6.	*SHIVUT*	$Na_2Mg(SO_4)_2 4H_2O$	Astrakanit
7.	*VIJXW*	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Reichardtit
8.	*JXYK*	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Nicht gefunden
9.	*KYRZL*	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Kieserit
10.	*TUNM*	$K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$	Schönit
11.	*NUVWP*	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Leonit
12.	*PWXYRQ*	$SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O$	Kainit

Dann ist aus der Figur auch der Kristallisationsgang ersichtlich. Der Kristallisationsendpunkt liegt in *Z*, wo die drei Kristallisationsbahnen *DZ*, *LZ* und *FZ* zusammentreffen, letztere durch das Kainitfeld unterbrochen. Eine vierte Bahn *GS* kommt eben oberhalb 25° zum Verschwinden. Überdies ist angegeben, welche Wege über die Sättigungsfelder beim Auskristallisieren befolgt werden, unter Anwendung des Prinzips, daß bei Ausscheidung irgendeines Körpers der Weg gegangen wird, welcher sich entfernt von dem Punkt, der der Sättigung an diesem Körper allein entspricht. So strahlen diese Wege auf das Chlormagnesiumfeld von *A*, auf das Chlorkalium- und Natriumsulfatfeld bzw. von *B* und *C* aus. Für die anderen Körper müssen diese Punkte durch Konstruktion gefunden werden, für Glaserit liegt derselbe z. B. in der Nähe von *G*, für die anderen außerhalb deren Felder. Der ganze Kristallisationsgang für jede beliebige Lösung ist nunmehr erhältlich, indem zuerst durch darstellende Geometrie der Ort gesucht wird, wo das Sättigungsfeld erreicht wird, wo also die erste Ausscheidung nach Chlornatrium erfolgt. Der weitere Gang ergibt sich dann sofort an Hand der Hilfslinien in der Figur.

XXIV. Gips und Anhydrit.

3. Der natürliche Anhydrit und dessen Auftreten bei 25°.

Nachdem die Bildungsverhältnisse des löslichen Anhydrits festgestellt waren[1], blieb zur Abrundung der Untersuchung von Gips und Anhydrit noch die Bildung des natürlichen Anhydrits zu verfolgen übrig.

In dieser Beziehung geht schon aus der früheren Arbeit[1] hervor, daß der lösliche Anhydrit sich dem natürlichen gegenüber als instabil verhält. Bei längerer Berührung mit siedendem Wasser z. B. verliert der genannte Körper seine Löslichkeit und damit seine Fähigkeit, zu erhärten, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Die Bildungstemperatur des unlöslichen natürlichen Anhydrits muß also unterhalb derjenigen des löslichen Anhydrits liegen und noch tiefer unter derjenigen des Halbhydrats. Ebenso wird die Maximaltension des Kristallwassers in Gips bei der natürlichen Anhydritbildung diejenige bei Bildung von löslichem Anhydrit und noch mehr diejenige bei Halbhydratbildung übersteigen. Auf die Bestimmung dieser Tension sind dann wieder unsere Versuche gerichtet worden; nur war es uns, wegen der sich hier in so hohem Grade geltend machenden Verzögerung, nur möglich, diese Tension indirekt und annähernd festzustellen, womit jedoch ein verhältnismäßig vollständiger Einblick in die Bildungsverhältnisse des natürlichen Anhydrits gewonnen ist.

Da die direkte Tensionsbestimmung bei der Gipsanhydritbildung sich vorderhand aussichtslos zeigte, ist eine indirekte Bestimmungsmethode durch Feststellung der Umwandlungstemperatur von Gips in Anhydrit bei Anwesenheit geeigneter Salzlösungen gewählt. Bei dieser Temperatur kommt nämlich die gesuchte Tension derjenigen der Salzlösung gleich, und bleibt also nur die letzte zu bestimmen übrig. Zwei in dieser Weise durchgeführte Tensionsbestimmungen mit verschiedenen Salzlösungen können dann an Hand der Rechnung zur Feststellung sämtlicher Tensionen (bei verschiedenen Temperaturen) verwendet werden.

Bevor das Resultat der bezüglichen Versuche mitgeteilt wird, sei noch einiges über die beiden neulich von Lacroix[2] beschriebenen Kalzium-

[1] Seite 164.

[2] Compt. rend. 1898 (126) 360 und 553.

sulfatformen beigefügt; dieselben wurden durch Erhitzen von trocknem Gips dargestellt und als eventuell neue Anhydritformen erwähnt. Nach unserer Erfahrung ist die als hexagonale Plättchen beschriebene Form mit dem Halbhydrat identisch, während die triklinen Nädelchen, die in Berührung mit Wasser sich leicht in Gips verwandeln, dem löslichen Anhydrit entsprechen. Hinzugefügt sei, daß der von Hoppe-Seyler[1] bei 125° mit Kochsalzlösung erhaltene Anhydrit auch nach unseren Resultaten dem natürlichen Anhydrit entspricht, während auch dessen Bildung nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Einfluß von Kalzium- und Magnesiumchlorid, wie Brauns[2] angibt, im Einklang mit unseren Ergebnissen ist.

1. Umwandlung von Gips in natürlichen Anhydrit, bei Anwesenheit von Chlornatrium (30°).

Die Wahl der Salze, in Berührung mit deren Lösung die Verwandlung von Gips in Anhydrit verfolgt wurde, war dadurch eingeschränkt, daß einerseits das betreffende Salz den Gips, zur Beschleunigung dessen Umwandlung, möglichst lösen muß, wodurch Sulfate und Kalksalze ausgeschlossen waren; dann aber mußte auch Bildung von Doppelsalzen und isomorphe Mischung, sowie doppelte Zersetzung ausgeschlossen werden, und so sind wir beim Chlornatrium und bromsaurem Natron stehen geblieben.

Wesentlich war es, den Gips in der zur Anwendung besonders geeigneten Form zu verwenden, welche beim Erhärten des Handelsgipses entsteht. Die Dilatometer wurden deshalb mit diesem Produkt, gemischt mit dem betreffenden Salz, beschickt, unter Anwendung der gesättigten Lösung dieses Salzes als Füllflüssigkeit. Nachdem sich dann bei gewöhnlicher Temperatur die die Gipsbildung begleitende Kontraktion vollzogen hat, ist das Dilatometer zur Beobachtung geeignet.

Daß in Berührung mit gesättigter Kochsalzlösung die Verwandlung von Gips in Anhydrit und umgekehrt sich verfolgen läßt, geht schon aus Beobachtungen von Hoppe-Seyler hervor, der, wie schon erwähnt, bei 125° Anhydritbildung feststellte und auch bei gewöhnlicher Temperatur die Rückverwandlung verfolgen konnte. Das Dilatometer aber erlaubte diese Grenze weiter einzuschränken.

In einer ersten Versuchsreihe haben wir die Verwandlungen zu Ende geführt, um über deren Natur sicher zu sein.

Ein erstes Dilatometer orientierte uns über die ohne allzu großen Zeit-

---

[1] Pogg. Ann. 1866 (**127**) 161.

[2] Neues Jahrb. f. Min. 1894 (2) 257; s. auch Vater, Sitzungsberichte der Preuss. Akad. der Wiss. 1900, 269.

aufwand feststellbare obere Grenze. Dasselbe zeigte nach der die Gipsbildung begleitenden Kontraktion (von 42^{mm}) ein rasches Ansteigen bei 70^{0mm} (3^{mm} in 3 Minuten), langsamer bei 60^{0} (34^{mm} in 21 Stunden), noch verfolgbar bei 50^{0} (4^{mm} in 48 Stunden).

In einem zweiten Dilatometer wurde die Verwandlung bei 68^{0} zu Ende geführt; die Anfangskontraktion war 136^{mm}, die Gesamtsteigung war 180^{mm} in 14 Tagen. Der von Chlornatrium befreite Inhalt zeigte sich dann durch Analyse als Anhydrit, unlöslich und nicht erhärtend.

In einem dritten Versuch wurde die Umwandlung bei 50^{0} durchgeführt, in der Hoffnung, einen besser ausgebildeten Anhydrit zu bekommen, ohne wesentlichen Erfolg. Nach mehreren Wochen hatte sich die Ausdehnung vollzogen, der Inhalt war wie im vorigen Versuch, und die mikroskopische Beobachtung ergab rechtwinklige Formen.

In einem letzten Dilatometer wurde die Rückverwandlung bei gewöhnlicher Temperatur (5^{0} bis 12^{0}) unter Kontraktion (126^{mm} in zwei Monaten) verfolgt. Der Inhalt war wohlausgebildeter Gips.

Die weitere Einschränkung der Grenzen zwischen 12^{0} und 50^{0} wurde erzielt mit Dilatometern, in denen sich die Umwandlung bis zur Hälfte vollzogen hatte, und dann eine regelmäßige Ausdehnung bzw. Kontraktion als Merkmal benutzt. Diese halbe Umwandlung ließ sich erreichen an Hand der berechneten Volumenzunahme, welche für die Reaktion:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$$

unter Annahme der Mol.-Vol. bei 25^{0}:

Grammol.	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	74.3 cm^3
,,	$CaSO_4$	47 ,,
,,	H_2O	18 ,,

8.7 beträgt. Bei Bekanntheit der im Dilatometer vorhandenen Menge und des Diameters der Kapillare ist dann die durch die Verwandlung veranlaßte Steigung des Niveaus gegeben.

Das Dilatometer wird in erster Linie auf seine Einstellung untersucht, nachdem die Gipsbildung sich vollzogen hat; bei den zwei angewendeten Apparaten war dieselbe bzw.:

$$N_1 = 84.2 + 1.38t \quad \text{und} \quad N_2 = 112 + 2.07t.$$

Die totale Verwandlung würde nach Rechnung eine Niveausteigung von bzw. 194^{mm} und 212^{mm} veranlaßt haben, so daß die Einstellung bei halber Umwandlung folgenden Werten entspricht:

$$N'_1 = 181.2 + 1.38t \quad \text{und} \quad N'_2 = 218 + 2.07t.$$

Nunmehr ließ man die Anhydritbildung bei 70° bis zu dieser Niveaueinstellung fortschreiten und dann wurde von fünf zu fünf Grad untersucht, unter Abwechslung der Dilatometer zur Zeitersparnis. Bei 15° und 20° zeigte sich eine allmähliche Senkung des Niveaus, die auch noch bei 25° langsam vor sich ging ($4^1/_2$ mm in 48 Stunden); bei 30° blieb, nach einem vorübergehenden Fallen um 3 mm in 10 Tagen, das Niveau wochenlang konstant; bei 35° konnte in 6 Tagen keine Änderung beobachtet werden; eine merkbare Steigung trat jedoch bei 36°,7 ein (5 mm in 20 Tagen). Die Grenzen näher einzuschränken, ist bei der befolgten Methode kaum möglich, und hatte auch für unsere Untersuchung wenig Zweck, da durch die vorliegenden Beobachtungen, wie nachher eingehend zu erörtern, feststeht, daß man von 25° an bei der natürlichen Salzlagerbildung im wesentlichen mit Anhydrit zu tun hat und das Auftreten von Gips unberücksichtigt bleiben kann. Wir haben deshalb mit dem Mittelwert 30° als Bildungstemperatur von Anhydrit bei Anwesenheit von Chlornatrium gerechnet.

II. Tension der gesättigten Chlornatriumlösung.

Die Bestimmung der Tension der gesättigten Chlornatriumlösung haben wir zur Feststellung der Gipsanhydrittension wieder aufgenommen, wiewohl schon von Wüllner, Tammann und Nicol hierauf bezügliche Daten vorlagen. Uns war es aber wesentlich um die gesättigte Lösung bei gleichzeitiger Sättigung an Gips bzw. Anhydrit zu tun. Das Bremer-Frowein sche Tensimeter ist in der gewöhnlichen Weise benutzt und die Werte werden von fünf zu fünf Grad ermittelt. Das Ergebnis ist mit Hilfe der Beziehung:

$$\frac{dlP}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

geprüft und in einem einheitlichen Ausdruck zusammengebracht.

t	P_{NaCl} (gef.)	P_{NaCl} (ber.)
25°	17.7	17.5
30	24	23.4
35	31.6	31
40	42.1	40.8
45	54.3	53
50	68.7	68.3
55	86.4	87.3
60	109.5	110.7
65	138.2	139
70	173.4	173.4

Wir haben für die Tension des Gipses bei der Anhydritbildung bei 30°,

wo dieselbe derjenigen der obigen Lösung gleichkommt, den direkt beobachteten Wert 24^{mm} angenommen.

III. Umwandlung von Gips in natürlichen Anhydrit bei Anwesenheit von bromsaurem Natron (50°).

In derselben Weise wurde jetzt mit bromsaurem Natron gearbeitet, unter Berücksichtigung der mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit dieses Salzes. Eine geeignete Menge wurde also im Dilatometer mit dem Gips gemischt, dann aber auch die durch das in Lösunggehen bzw. sich Ausscheiden des Salzes veranlaßte Volumenänderung beachtet; dieselbe unterscheidet sich jedoch von der die Gipsverwandlung begleitenden analogen Erscheinungen durch kurze Zeitdauer, wie ein gleichzeitiger Dilatometerversuch mit Natriumbromat und Lösung ohne Gips bewies.

Die Einstellungen der beiden Dilatometer mit Gips waren:

$$N_1 = 165 + 1.92t \qquad N_2 = 250 + 1.4t$$

vor der Umwandlung. Die berechnete Ausdehnung war bzw. 310 und 238, also die Einstellung bei halber Umwandlung:

$$N_1' = 320 + 1.92t \qquad N_2' = 369 + 1.4t$$

Bei 80° wurde dann die halbe Umwandlung vollzogen.

Die Beobachtung wurde jetzt wieder in Intervallen von ungefähr 5° gemacht unter Abwechslung der Dilatometer; das eine zeigte z. B. ein deutliches Steigen bei 68°, das andere während derselben Zeit bei 62°,3 (2^{mm} in 20 Stunden), bei 59° war das Niveau erst nach 4 Tagen um 2^{mm} gestiegen, bei 54°,6 erst in 19 Tagen um 3^{mm}. Ein deutliches Fallen zeigte sich bei 43°,3 (3^{mm} pro Tag), während bei 49°,7 anfangs in 2 Tagen ein Fallen um 2^{mm} beobachtet wurde, dann jedoch während 11 Tagen sich Konstanz einstellte. Die gesuchte Temperatur liegt also unweit 50°.

IV. Tension der gesättigten Natriumbromatlösung.

Wiederum ist jetzt zur Feststellung der Tension bei der Gipsanhydritbildung im obigen Versuch, die Tension der an Natriumbromat und Gips, bzw. Anhydrit gesättigten Lösung bestimmt mit dem nachfolgenden Resultat:

t = 40°	50°,2	55°	56°	59°,5	60°
P = 50.7	83.3	103.8	107.9	129.1	131.6

Es wurde darauf verzichtet, diese Daten durch eine Formel zusammenzufassen, da, bei der zunehmenden Löslichkeit von Natriumbromat mit der

Temperatur, hierfür die notwendigen Bestimmungen fehlen. Die Tension der Gipsanhydritbildung bei 50°,2 ist dem gefundenen Werte, also 83.3 gleichgestellt.

V. Zusammenstellung der Ergebnisse und Anwendung.

Nach nunmehriger Feststellung der gesuchten Tension für zwei Temperaturen:

$$\text{bei } 30^\circ \quad P_g = 24; \qquad \text{bei } 50^\circ,2 \quad P_g = 83.3$$

ist an Hand der Beziehung:

$$\frac{dl\frac{P_g}{P_w}}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

ein vollständiger Einblick in die Tensionsverhältnisse möglich, wobei P_w die Maximaltension des Wasserdampfes und q die Hydratationswärme des Anhydrits darstellt, welche in erster Annäherung als konstant betrachtet wird. Wir erhalten dann:

$$\log P_g = \log P_w - \frac{341}{T} + 1.0072.$$

Eine direkte Bestätigung dieser Formel ist dann noch vorgenommen bei 45° mit einem unter den günstigsten uns bekannten Umständen ausgeführten Tensimeterversuch, der allerdings noch mehrere Monate in Anspruch nahm. Zwei Tensimeter wurden mit durch Hydratation von Handelsgips erhaltenem Gips beschickt unter Zusatz einer geeigneten Chlornatriummenge in inniger Mischung. Die Anhydritbildung wurde bei 60° soweit durchgeführt, daß die Tension in einem Tensimeter bei 45° die Tension 59^{mm}, also unterhalb des dafür berechneten Wertes von 61.4 war, im anderen 62.6, also oberhalb desselben. Nach mehrmonatlichem Stehen bei 45° weist das eine Tensimeter jetzt einen Wert von 59.8, das andere von 61.4 an, im Mittel also 60.6, was von dem berechneten Wert unwesentlich differiert.

Die erwähnte Beziehung führt schließlich zu einer dritten Umwandlungstemperatur des Gipses unter Anhydritbildung bei einer Temperatur, welche sich zu 66° berechnet aus:

$$\frac{341}{T} = 1.0072.$$

Bei dem für unsere Zwecke hinreichenden Abschluß der Untersuchung über die Bildungsverhältnisse des Anhydrits stellen wir nun noch die Resultate zusammen, um dieselben an Hand einer graphischen Darstellung allseitig überblicken zu können. Die numerischen Daten sind folgende:

Maximaltensionen.

Temperatur	Wasser	Gesättigte Lösung $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	NaCl	Gips bei Bildung von Halbhydrat	Lösl. Anhydrit	Anhydrit
0°	4.57	1.34		1.17		2.62
5	6.51	1.96		1.84		3.93
10	9.14	2.82		2.78		5.79
15	12.7	4		4.21	7	8.43
20	17.4	5.6		6.24	10.7	12.2
25	23.5	7.76	17.7	9.1	14.5	17.2
30	31.5		24	12.7	19.4	24
35	41.8		31	18.7	26.5	33.2
40	54.9		40.8	26.3	34	45.4
45	71.4		53	36.4	47.2	61.4
50	92		68.3	50	61.5	82.2
55	118		87.3	68	84	109
60	149		111	91.4	108	143
65	187		139	122	140	$t_u = 66°$
70	233		173	161	185	
75	289		214	210	242	
80	355		263	272	314	
85	433			350	407	
90	526			446	$t_u = 89°$	
95	634			565		
100	760			711		
105	906			888		
110	1075			$t_u = 107°$		

Es sei bemerkt, daß die Tension der Chlornatriumlösung sich auf gleichzeitige Sättigung an Gips bezieht, bei der Chlormagnesiumlösung und beim Wasser ist dies nicht der Fall; die dafür notwendige Korrektion ist aber unwesentlich, da sogar für die Chlornatriumlösung, welche Gips noch am meisten aufnimmt, auch ohne Gips früher durch Herrn von Euler-Chelpin derselbe Wert 17.7 bei 25° gefunden wurde[1].

Die Figur 1, Tafel 5 gibt obige Zahlen wieder unter Abänderung der Skala für die Tension bei 35° und bei 80° in einer Weise, die ohne weiteres ersichtlich ist. Jeder Umwandlungstemperatur (t_u) entspricht ein Schnittpunkt zweier Tensionskurven, also Umwandlung von Gips in:

1. Natürlichen Anhydrit:
   A. Bei Anwesenheit von Chlornatrium (30°);
   B. ohne weiteres (66°).
2. Löslichen Anhydrit:
   C. Bei Anwesenheit von Chlornatrium (65°);
   D. ohne weiteres (89°).

[1] Seite 144.

3. Halbhydrat:
   E. Bei Anwesenheit von Chlormagnesium (11°);
   F. „ „ „ Chlornatrium (76°);
   G. „ Atmosphärendruck (Siedepunkt 101°,5);
   H. ohne weiteres (107°).

Für die Form, in der Kalziumsulfat sich bei 25° in den natürlichen Salzablagerungen ausscheiden wird, sind nun auch die erhaltenen Daten maßgebend, indem die Tension des Kristallwassers in Gips bei der Anhydritbildung 17^{mm},2 bei 25° beträgt. Lösungen, welche bei dieser Temperatur eine kleinere Tension haben, scheiden also das Kalziumsulfat als Anhydrit aus.

Die bei 25° ausgeführten Tensionsbestimmungen haben nun ergeben, daß sämtliche in Frage kommenden Lösungen, welche an Chlornatrium und einem zweiten Salz gesättigt sind, eine kleinere Tension als 17.2 aufweisen, mit Ausnahme derjenigen, welche an Chlornatrium und Natriumsulfat gesättigt ist (Tension 17^{mm}5). Da aber hier Kalziumsulfat als Glauberit sich ausscheidet[1], ergibt sich, daß in den Abraumsalzen schon bei 25° die Gipsbildung ausgeschlossen ist und Kalziumsulfat entweder als Doppelsalz oder Anhydrit auftritt. Der spezielle Fall des Meereswassers vereinfacht sich in derselben Weise, indem in diesem Falle schon, bei anfangender Chlornatriumausscheidung durch die Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium die Tension bei 25° eben unterhalb 17.2 gesunken ist, und also von Anfang der Steinsalzbildung an nur mit Anhydrit zu rechnen ist, was dem Auftreten der Anhydritregion entspricht.

[1] Seite 81 und 82.

XXV. Die Bildung von Langbeinit und deren untere Temperaturgrenze in den Salzlagern bei 37°.

Wie schon früher erwähnt, gehört Langbeinit zu den in den Salzlagern vorhandenen Mineralvorkommen, deren Bildung bei 25° noch nicht stattfinden kann und deren Auftreten also an eine höhere Temperatur gebunden ist, die wir nunmehr festgestellt haben.

Dazu war eine Voruntersuchung notwendig, welche auf das Entstehen von Langbeinit $(SO_4)_3Mg_2K_2$ in einfachen Verhältnissen, d. i. aus Magnesium- und Kaliumsulfat in wässeriger Lösung, ohne weiteres gerichtet war, wobei es sich also handelt um die Fortsetzung der Untersuchungen von van der Heide[1], Williams[2] und Kassatkin[3].

Ersterer untersuchte zuerst den Leonit oder Kaliastrakanit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$, und Williams fand, daß derselbe sich aus Schönit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$ bei 47°,5 oder 41° bildet, je nachdem überschüssiges Kalium- oder Magnesiumsulfat vorhanden sind. Kassatkin fand dann, daß im letzteren Fall bei 72°,5 eine weitere Entwässerung stattfindet, welche jedoch nicht zu Langbeinit, sondern zu einer komplizierten Zwischenverbindung $(SO_4)_5Mg_4K_2 \cdot 5H_2O$ führt.

Durch die jetzige Untersuchung ist es gelungen festzustellen, daß die komplizierte Verbindung von Kassatkin instabil ist und der Langbeinit deren erst bei 72°,5 erfolgendem Auftreten schon bei 61° vorangeht; allerdings kann diese Langbeinitbildung auffallend lange ausbleiben.

Der Langbeinit wurde als Naturprodukt zuerst von Zuckschwerdt beschrieben[4] und bildet in Wilhelmshall in der sonstigen Polyhalitregion Jahresringe an Stelle von Polyhalit; in Westerregeln begleitet das betreffende Mineral den Sylvin. Schon vorher hatte Precht[5] dieselbe Verbindung

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, **12**, 419. Diese Arbeit, in der Magnesiumsulfatdodekahydrat, Kieserit und Langbeinit übersehen wurden, bedarf einer gründlichen Revision, die wir nur insoweit es für unseren Zweck notwendig war, vorgenommen haben.

[2] Seite 80.

[3] Seite 121.

[4] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1891, 356.

[5] Chemische Industrie, 1880, 418.

dargestellt durch Erhitzen von Kainit mit magnesiumchloridhaltigen Lösungen, beschrieb dieselbe anfangs als wasserhaltig, schließt sich jedoch nachher Kubierschkys Ansicht an[1], daß auch so ein wasserfreies Doppelsalz entsteht, was der neulich durchgeführten Darstellung in wohlausgebildeten Kristallen durch einfaches Zusammenschmelzen der Sulfate entspricht[2]. Diese Kristalle sind regulär[3], öfters in tetraëdischer Ausbildung.

I. Bildung von Langbeinit aus Leonit bei 89°.

Die Langbeinitbildung aus Leonit nach der Gleichung:

$$2(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O = (SO_4)_3Mg_2K_2 + SO_4K_2 + 8H_2O,$$

wird leicht beobachtet beim Erhitzen von Leonit im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 120° (im Ölbad). Abgekühlt, zeigt die erstarrte Schmelze, nach Anfeuchten unter dem Mikroskop die charakteristischen, in Wasser erst langsam sich lösenden Langbeinittetraëder.

Die genauere Feststellung der Bildungstemperatur war wegen der Langsamkeit und des mitunter völligen Ausbleibens der Reaktion schwierig. Reiner Leonit zeigt, tagelang auf 100° im Dilatometer erhitzt, keine Volumenänderung. Erst bei durch Erhitzen auf 120° eingeleiteter Langbeinitbildung geht die Reaktion auch unterhalb 100° weiter, aber auch dann sehr langsam. Vor allen Dingen ist hier ein durch Kristallisation aus wässeriger Lösung dargestellter Leonit zu verwenden; ein durch Entwässerung von Schönit auf trocknem Wege erhaltenes Präparat, das leicht mit der Zusammensetzung des Leonits zu erhalten ist, zeigt sich von Leonit wesentlich verschieden in den Umwandlungen und ist wohl eine instabile Modifikation. Die Temperaturgrenzen der Langbeinitbildung sind durch folgende Beobachtungen eingeschränkt:

bei 91°2	steigt	das Dilatometerniveau	um	5mm	in	48	Stunden
„ 87	fällt	„	„	8mm	„	24	„

Um den Vorgang etwas zu beschleunigen, ist in erster Linie von vornherein Langbeinit dem Leonit beigefügt, wodurch das vorherige Erhitzen bis 120° unnötig wird. Dann hat man den Vorgang einige Male mit der Salzmischung in einem und im anderen Sinne stattfinden lassen. Das beste Resultat gab noch feine Verteilung durch Reiben und Sieben einer Mischung von Leonit und Langbeinit (10 : 1), Umwandlung im Einschmelzrohr bei 120°, Rückverwandlung bei 68° (nicht tiefer, damit kein Schönit entsteht), wiederholtes

[1] Versammlung des Vereins deutscher Chemiker in Magdeburg, 1896.
[2] Mallet Min. Mag. 1899, **12**, 159.
[3] Luedecke, Zeitschr. für Kryst. 1898, 255.

Verreiben und Sieben. Diese Operation läßt man das Präparat mehrmals durchmachen und fügt schließlich dem Gemisch etwas (5 bis 10 Prozent) Asbest zu, damit bei der Langbeinitbildung im Dilatometer sich die Flüssigkeit nicht abtrennt vom festen Rückstand, was die Rückverwandlung erschwert. In dieser Weise ließ sich dieselbe noch bei 87°,6 durch ein Fallen des Dilatometerniveaus um 19^{mm} in 36 Stunden beobachten, so daß die Bildungstemperatur des Langbeinits wohl unweit 89° liegt.

Im vollen Einklang damit wurde beobachtet, daß beim Rühren von Leonit bei 90° mit dessen gesättigter Lösung, welche sich unter Ausscheidung von etwas Kaliumsulfat bildet, nach drei Tagen die mikroskopisch erkennbaren Langbeinittetraëder sich bildeten, wovon anfangs eine Spur zur Einleitung der Verwandlung zugesetzt war.

II. Bildung von Langbeinit aus Leonit und Magnesiumsulfathexahydrat bei 61°.

Wie Williams fand, bildet sich Leonit aus Schönit, bei Anwesenheit von Magnesiumsulfatheptahydrat bei 41°; letzteres verwandelt sich dann nach van der Heide bei 47°,2 in Hexahydrat. In der nunmehrigen Mischung von letzterem und Leonit kann jetzt, nach unseren Versuchen, schon von 61° an Langbeinitbildung stattfinden, nach der Gleichung:

$$(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O + SO_4Mg \cdot 6H_2O = (SO_4)_3Mg_2K_2 + 10H_2O.$$

Dieselbe bleibt jedoch auch hier leicht aus, und erst gegen 80° gestattet die mikroskopische Beobachtung, das Entstehen von Langbeinit in kurzer Zeit zu verfolgen. Durch diese Verzögerung tritt jedoch von 72° an die sich leicht bildende Verbindung von Kassatkin $(SO_4)_5Mg_4K_2 \cdot 5H_2O$ auf, welche sich jedoch schon bei deren Bildungstemperatur nach Zusatz von Langbeinit und Rühren allmählich in letzteren verwandelt und also als instabil aus der Untersuchung fortfällt.

Die genaue Lage der Bildungstemperatur von Langbeinit in diesem Falle wurde wiederum auf mehrfache Weise ermittelt. In erster Linie wurde dieselbe dilatometrisch bestimmt mit einer Mischung von Leonit, Magnesiumsulfathexahydrat und Langbeinit. Die folgenden Beobachtungen sind dann entscheidend: bei 62° steigt das Dilatometerniveau um 13^{mm} in 60 Stunden, bei 60° fällt dasselbe um 22^{mm} in 31 Stunden. Die gesuchte Temperatur liegt also unweit 61°. Bestätigt wurde dieses Resultat durch einen Tensimeterversuch. Die eine Tensimeterkugel war mit Magnesiumsulfathexahydrat im Überschuß und Leonit, angefeuchtet mit einigen Tropfen der an beiden gesättigten Lösung beschickt; die andere Kugel enthielt eine äquimolekulare Mischung der genannten Salze, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von

Langbeinit unterhalb 60° zwei Moleküle Wasser entzogen waren. Zur Beschleunigung der Tensionseinstellung war auch diese Mischung abwechselnd erhitzt, abgekühlt und verrieben, wie auf S. 192 angegeben. Unterhalb der Umwandlungstemperatur muß offenbar die trockene Mischung eine kleinere Tension aufweisen, bei derselben tritt Gleichheit ein. Durch einen kleinen Kunstgriff erhält die trockne Mischung oberhalb der Umwandlungstemperatur eine höhere Tension, weil die angefeuchtete einen Überschuß von Magnesiumsulfat enthält und also daraus die Lösung von Langbeinit und Magnesiumsulfat entsteht, während die trockene Mischung unter Bildung von Langbeinit sich in eine an diesem und Kaliumsulfat gesättigte Lösung verwandelt.

Anfangs zeigte das Tensimeter allerdings noch bei 74° Überdruck auf Seite der Lösung. Nach einiger Zeit stellte sich jedoch das erwartete umgekehrte Verhältnis ein. Nunmehr wurde zuerst bei fallender, danach bei steigender Temperatur die Tensionsgleichheit bei 61° beobachtet und ein sehr scharfes Auseinandergehen unter- und oberhalb. So stellte sich bei 60° nach 6 Tagen $9^1/_2{}^{mm}$ (in Bromnaphthalin) Überdruck seitens der Lösung ein; bei 68° nach 15 Tagen 110^{mm} Differenz im umgekehrten Sinne.

Die direkte Bildung von Langbeinit wurde schließlich durch einen Rührversuch bei 64° beobachtet.

III. Darstellung von Langbeinit.

Obschon die Darstellung des Langbeinits durch Zusammenschmelzen der beiden Sulfate im richtigen Verhältnis wohl bei weitem die einfachste ist, haben wir für unsere besonderen Zwecke die Darstellung aus Lösungen verfolgt, speziell auch weil ein durch Schmelzung erhaltenes Präparat eine Widerstandsfähigkeit zeigt, die es zur Ermittlung von Gleichgewichtsverhältnissen ungeeignet macht.

Ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung auf nassem Wege geht aus zwei bei bzw. 88°,5 und 61°,5 (also unweit der bzw. Bildungstemperaturen von Langbeinit) durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen hervor für Sättigung an Langbeinit und bzw. Kalium- oder Magnesiumsulfat. Die erhaltenen Werte waren:

1000 H_2O	41 $MgSO_4$	27 K_2SO_4	(88°,5)
1000 „	83 „	7 „	(61°,5)

Die erste Zahl stimmt mit dem von Precht und Wittgen gefundenen Wert überein[1].

Interpolierend zeigt sich, daß von etwa 85° an aufwärts eine Lösung

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 15, 1671.

bestehen kann, welche bei Sättigung an Langbeinit auch die Sulfate im Verhältnis wie im Langbeinit enthält. Eine derartige Lösung kann also oberhalb 85° den Langbeinit ohne weiteres liefern, was auch der durchgeführte Versuch bewies. Nur ist bei der hohen Temperatur die Abtrennung der sehr konzentrierten Mutterlauge nicht leicht, und das so erhaltene Produkt erhielt wohl dadurch noch gegen 2 Prozent Wasser.

Ein besseres Resultat gibt das Hinzuziehen wasserentziehender Mittel, welche die Bildungstemperatur des Langbeinits herabsetzen. Die zu diesem Zwecke bisweilen geeignete Salpetersäure führte hier durch die Bildung eines sauren Salzes $(SO_4)_2MgKH \cdot 2H_2O$, nicht zum Ziel. Zweckmäßiger zeigte sich Magnesiumchlorid, und so wurden z. B. in einem Versuch 17^{gr} Kaliumsulfat, 49^{gr} Magnesiumsulfat $(SO_4Mg \cdot 7H_2O)$ und 75^{gr} Magnesiumchlorid $(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$ gelöst und nach Filtrieren kochend eingeengt, bis eingebrachtes Langbeinitpulver sich nicht mehr löste; das weitere Einengen findet langsam auf dem Wasserbade statt, bis zur anfangenden Ausscheidung von Magnesiumchlorid, welches dann durch etwas Wasser gelöst wird. Nunmehr wird auf dem Wasserbad ohne weitere Einengung etwa 24 Stunden digeriert, die Mutterlauge abgegossen, mit 50 prozentigem, schließlich mit gewöhnlichem Alkohol gewaschen und getrocknet. Ein chlorfreies Produkt mit nur 0.5 Prozent Wasser ließ sich so erhalten. Betont sei, daß wir bei der Darstellung anfangs öfter bis 2 Prozent Wasser im Produkt fanden und, wie Precht, an ein Hydrat dachten. Die Substanz war jedoch regulär wie Langbeinit, verlor beim Erhitzen seine Durchsichtigkeit nicht in den klareren Teilen und in siedender Salpetersäure sein Wasser ohne Formänderung, so daß wir von der Annahme eines Hydrats zurückkamen, wie auch Precht.

IV. Die Bildung von Langbeinit in den Salzlagern bei 37°.

Die Bildungstemperatur des Langbeinits aus Leonit, welche ohne weiteres bei 89° liegt, sinkt bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat schon auf 61° und wird bei der natürlichen Salzlagerbildung, insbesondere durch die Anwesenheit des Chlornatriums, noch tiefer herabgedrückt. Wir haben nunmehr die bei dieser natürlichen Salzbildung vorhandene untere Temperaturgrenze bestimmt.

Es handelt sich dann darum, in den für 25° ermittelten Sättigungsverhältnissen[1] die Umstände aufzusuchen, unter denen sich Langbeinit zuerst, d. i. bei der niedrigsten Temperatur, bilden wird. Dieselben sind dort verwirklicht, wo die zur Langbeinitbildung nötigen Salze, Leonit und Magnesiumsulfat mit der Lösung von kleinster Tension, also größter Wasserentziehung

[1] Fig. 2, Tafel 4.

zusammen sind. Diese Bedingungen sind erfüllt in Punkt W der Figur 2 Tafel 4 bei gleichzeitiger Sättigung an Leonit, Magnesiumsulfat, Chlornatrium und Kainit.

Zu berücksichtigen ist, daß in einer an diesen Substanzen gesättigten Lösung schon bei 27° das Magnesiumsulfathepta- sich in Hexahydrat verwandelt, was bei einem Dilatometerversuch irrtümlicherweise auf Langbeinitbildung zurückgeführt werden könnte, da beides von Ausdehnung begleitet ist. Ein Tensimeterversuch zeigte, daß eben bei 27° die Tension des Kristallwassers in Magnesiumsulfat diejenige der gesättigten W-Lösung zu übersteigen anfängt. Zweitens wurde festgestellt, daß die W-Lösung mit der naheliegenden V-Lösung (Sättigung an Astrakanit statt Kainit) bei steigender Temperatur nicht zusammenfällt. Auch dazu genügte ein Tensimeterversuch, welcher zeigte, daß, wenigstens bis zur Langbeinitbildung bei 37°, die Tensionen der beiden gesättigten Lösungen auseinander gehen, indem W immer die kleinere Tension aufweist.

Zur Feststellung der Bildungstemperatur des Langbeinits unter den erwähnten Umständen wurde das Tensimeter benutzt, und bestimmt, wann die Tension bei der Langbeinitbildung aus Leonit und Magnesiumsulfathexahydrat diejenige der gesättigten W-Lösung zu übersteigen anfängt. Die eine Tensimeterkugel enthielt also die Mischung der drei genannten Salze, vorbereitet, wie auf S. 192 beschrieben. Zur Kontrolle der richtigen Tensionseinstellung wurde dann mit einem Teil dieser Mischung die Bildungstemperatur von Langbeinit aus Leonit und Hexahydrat nach S. 194 tensimetrisch bestimmt und richtig bei 61° gefunden. Die andere Tensimeterkugel wurde angefüllt mit einer Mischung von je 1^{gr} Chlornatrium und Leonit mit je 6^{gr} Kainit und Magnesiumsulfatheptahydrat, welche Mengenverhältnisse gewählt wurden unter Berücksichtigung der Bildung einer W-Lösung bei Abgabe von Wasser seitens des Magnesiumsulfats nach Gleichung:

$$838SO_4Mg \cdot 7H_2O + 9Na_2Cl_2 + 105SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O$$
$$= 833^1/_2SO_4Mg \cdot 6H_2O + 45(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$$
$$+ 1000H_2O9Na_2Cl_27^1/_2K_2Cl_245MgCl_219^1/_2MgSO_4(W).$$

In einem zweiten Tensimeter wurde die Mischung von Langbeinit, Leonit und Hexahydrat mit ein paar Tropfen gesättigter Magnesiumchloridlösung angefeuchtet, zur schnelleren Tensionseinstellung; das Resultat war das gleiche, wie die nachfolgenden Daten zeigen.

Vorteilhaft zeigte es sich nun, zur Beschleunigung der Arbeit, abwechselnd bei etwas zu hohen und zu tiefen, allmählich einander näherkommenden Temperaturen zu beobachten, wobei sich abwechselnd ein Überdruck in der trocknen Mischung und in der gesättigten Lösung zeigte. Wir haben dabei anfangs die

konstante Einstellung nicht abgewartet, sondern uns nur mit der jedesmaligen Umkehr der Tensionsdifferenz begnügt, und geben als positiv den Überdruck seitens der Lösung an in Millimetern Paraffinöl:

Temperatur	Tensimeter I	Tensimeter II
34°	+ 31	+ 39 1/2
40.2	— 21	— 10
36	+ 13	+ 17 1/2
36.9	+ 1	0
38	— 9	— 8

Die gesuchte Temperatur liegt also bei 37°, womit feststeht, daß jedes Auftreten von Langbeinit in den natürlichen Salzlagern auf eine damalige Temperatur oberhalb 37° hinweist. Die begleitenden Mineralien sind dann Magnesiumsulfathexahydrat, Kainit, Leonit und Chlornatrium. Das anfangs erwähnte Zusammenauftreten mit Sylvin weist auf eine höhere Temperatur hin.

XXVI. Die Bildung von Loeweit und deren untere Temperaturgrenze bei 43°.

Mit dem Loeweit $(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 2H_2O$ schließt die Reihe der bis jetzt bekannten und von uns untersuchten Mineralien, welche aus Chloriden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium aufgebaut sind, ab. Derselbe tritt nach früherem bei 25° noch nicht auf[1], und so lag hier, wie beim Langbeinit[2], als Aufgabe vor, die untere Temperaturgrenze des natürlichen Auftretens zu bestimmen. Ganz wie beim Langbeinit sind wir dabei stufenweise vorgegangen und haben zunächst die Bildung des betreffenden Körpers in einfacheren Verhältnissen verfolgt.

Über das Vorkommen von Loeweit als Mineral liegen nur spärliche Daten vor, und die künstliche Darstellung scheint bis jetzt nicht oder nicht mit Erfolg versucht zu sein. Schwind entdeckte den betreffenden Körper in Ischl, neben Anhydrit, und eine Analyse von Haidinger[3] führte zur obigen Formel, nur mit einem, anscheinend durch nachträgliche Aufnahme verursachten, höheren Wassergehalt (18.97 Prozent Na_2O; 12.78 Prozent MgO; 52.35 Prozent SO_3; 14.45 statt 12.1 Prozent H_2O, von Hauer[4] untersuchte eine neben Astrakanit und Anhydrit aufgefundene Probe mit demselben Resultat (14.8 Prozent H_2O).

Wir haben nunmehr die Bildung von Loeweit verfolgt in einer Weise, welche erlaubt, die Verhältnisse des Auftretens vollständig zu überblicken. Dabei stellte sich heraus, daß die Verwandlung von Astrakanit in Loeweit oberhalb 71° nach der Gleichung:

$$(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O = (SO_4)_2MgNa_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$$

erfolgt. Diese Temperatur wird jedoch durch Anwesenheit anderer (löslicher) Körper herabgedrückt, und diese tieferen Bildungstemperaturen sind durch die ebenfalls bestimmte Maximaltension im Kristallwasser des Astrakanits gegeben.

---

[1] Seite 180.

[2] Seite 191.

[3] Jahresbericht für Chemie und Physik 1847/48, 1219.

[4] Ebenda 1856, 875.

I. Bildung von Loeweit aus Astrakanit bei 71°.

Die Verwandlung von Astrakanit in Loeweit und umgekehrt zeigt sich durch die begleitende Ausdehnung bzw. Kontraktion im für derartige Untersuchungen geeigneten Dilatometer. Die Erscheinung tritt schon beim Arbeiten mit Astrakanit allein auf, jedoch muß dann, zum Einleiten der Verwandlung, bedeutend oberhalb 71° erhitzt werden. Besser eignet sich eine feingepulverte Mischung von Astrakanit und Loeweit, wobei noch besonders betont sei, daß letzterer in der nachher anzugebenden Form wohlausgebildet zu verwenden ist. Verwendung z. B. eines durch Entwässerung im Dampftrockenschrank aus Astrakanit erhaltenen Präparats führt zu verwickelnden Kontraktionserscheinungen, wohl infolge des Vorhandenseins instabiler Formen. Unter Einhaltung der bekannten Fürsorgen (Beschleunigung der Verwandlung durch mehrmalige Wiederholung, Beobachtung möglichst in der Nähe der halben Umwandlung) ist das Ergebnis scharf:

bei 70° zeigte sich die Kontraktion als eine Niveausenkung in der Kapillare von 11^{mm} in 10 Tagen,
„ 72° „ „ eine Steigung „ 10^{mm} „ 28 Stunden.

Hinzugefügt sei, daß schon eine ältere Bestimmung des Herrn W i l l i a m s vorlag mit dem Ergebnis:

bei 70°.3 ein Fallen von $9^{mm}.3$ in 24 Stunden,
„ 71°.7 „ Steigen „ 7^{mm} „ 3 Tagen,

so daß die gesuchte Umwandlungstemperatur unweit 71° liegt.

Daß es sich hier um eine Wasserabgabe handelte, zeigte eine gleichzeitig mit dem Dilatometer oberhalb 71° erhitzte Probe im zugeschmolzenen Rohr, und zwar dadurch, daß der Inhalt nach Abkühlen zusammengesintert war und also eine Teilschmelzung erlitten hatte. Mit dem Tensimeter wurde das bestätigt und dabei gleichzeitig die obige Temperatur nochmals festgestellt.

Bei derartigen, unter Wasserabspaltung erfolgenden Vorgängen fängt bekanntlich die Maximaltension des Kristallwassers diejenige der sich bildenden Lösung zu übersteigen an. Im Differentialtensimeter wurde deshalb einerseits eine trockne Mischung von Astrakanit und Loeweit gebracht, andererseits Astrakanit, dem zwei Moleküle Wasser beigemischt waren. Genügend lange im Bad bei konstanter Temperatur erwärmt, zeigt oberhalb 71° das Kristallwasser einen Überdruck:

bei	92°.5	von	$8^{mm}.5$	Quecksilber
„	87.5	„	5.3	„
„	84	„	3.7	„
„	80	„	2.1	„
„	75.5	„	0.9	„

Unterhalb 71° kehren die Verhältnisse um und die Astrakanitlösung weist nunmehr einen Überdruck auf:

bei	69°.5	von	0mm.7	Quecksilber
„	65	„	1.5	„
„	60	„	2	„

Offenbar gelingt dieser Versuch nur beim Ausbleiben der Verwandlung von Astrakanit in Loeweit und umgekehrt, was eben bei der sich hier wiederum geltend machenden Verzögerung durchwegs der Fall ist.

Um nunmehr die Natur des bei 71° unter Wasserabspaltung aus Astrakanit entstandenen Körpers festzustellen, wurde oberhalb dieser Temperatur eine Lösung, die Magnesium- und Natriumsulfat in äquimolekularen Mengen enthielt, eingeengt, dabei jedoch anfangs nur Astrakanit erhalten (21.8 und 21.6 Prozent H_2O; 7.1 und 7.6 Prozent Mg; berechnet 21.53 und 7.27). Als dann jedoch dieser Astrakanit in Berührung mit der Mutterlauge, nach Abschließen der Kristallisierschale, um Eindunstung vorzubeugen und nach Einimpfen mit einer kleinen Menge teilweise entwässerten Astrakanits, nachträglich oberhalb 71° erhitzt wurde, trat eine Verwandlung ein. Nach deren Vollziehung wurden die ausgebildeten Kristalle, immer oberhalb 71°, von der Mutterlauge getrennt und getrocknet und zeigten sich nach Analyse als Loeweit. Nur ist zu bemerken, daß die Temperatur nicht oberhalb 95° zu bringen ist, da dann eine weitere Verwandlung eintritt. Die Analyse ergab:

H_2O	11.8	Prozent	(ber.	12.06	Prozent)
Mg	8.3	„	(„	8.16	„)

II. Maximaltension des Kristallwassers von Astrakanit.

Nachdem festgestellt war, daß der Loeweit sich aus Astrakanit bei 71° bildet, handelte es sich um den Einfluß anderer Salze auf diese Temperatur, um dadurch den natürlichen Bildungsverhältnissen näher zu treten. Bestimmend dafür ist die Maximaltension des Kristallwassers im Astrakanit bei dessen Verwandlung in Loeweit, da Loeweit sich statt Astrakanit bildet in Lösungen, deren Tension kleiner als diese Maximaltension ist. Letztere wurde mit dem Bremer-Frowein schen Tensimeter zwischen 25° und 71° bestimmt. In der einen Glaskugel war eine gepulverte Mischung von Astrakanit (21.6 Prozent H_2O) und Loeweit (12.2 Prozent H_2O), in der anderen Phosphorpentoxyd; Quecksilber diente als Meßflüssigkeit. Zwei Tensimeter wurden benutzt, und festgestellt, daß die schließliche Einstellung bei sinkender und bei steigender Temperatur unwesentlich differiert. Das Resultat war folgendes:

Temperatur	Tension in Mm·Hg bei 0° (p_a)		
	Tensimeter I	Tensimeter II	Mittel
25°	9.57	—	9.57
40.1	29.4	29.4	29.4
55.4	81.4	81.1	81.3
71.6	215.3	215.3	215.3

Diese Daten lassen sich durch die Beziehung:

$$\frac{dlp_a}{dT} = \frac{q_a}{2T^2}$$

kontrollieren, worin q_a der entwickelten Wärme entspricht bei Verbindung von 18^{kg} Wasserdampf mit Loeweit zu Astrakanit. Wird der entsprechende Ausdruck für die Maximaltension des Wasserdampfes aus Wasser (p_w) beigefügt:

$$\frac{dlp_w}{dT} = \frac{q_w}{2T^2},$$

worin q_w die latente Verdampfungswärme für 18^{kg} Wasser, so entsteht:

$$\frac{dl\frac{p_a}{p_w}}{dT} = \frac{q_a - q_w}{2T^2} = \frac{q}{2T^2},$$

q die Wärme, welche bei Verbindung von 18^{kg} flüssigen Wassers mit Loeweit zu Astrakanit entwickelt wird.

Unter Annahme eines konstanten q-Wertes läßt sich obige Gleichung integrieren und führt dann unter Zugrundelegung der Daten bei 25° und 71°.6 zu

$$q = 3305,$$

was auch mit den beiden zwischenliegenden Tensionswerten befriedigend stimmt und zu folgendem Ausdruck führt:

$$\log p_a = \log p_w - \frac{166.79 - 2.017\,t}{273 + t}$$

t	p_a gef.	p_a ber.
25°	9.57	(9.57)
40.1	29.4	29.33
55.4	81.3	81.44
71.6	215.3	(215.3)

Eine letzte Bestätigung haben wir dann noch in der direkten Bestimmung des obigen Wärmewertes gefunden:

Die Lösungswärme des Astrakanits ergab sich pro Kilogrammolekül zu

1460 und 1452 (Mittelwert 1456) für eine Verdünnung, welche 4.06 Prozent anhydrischen Salzes in Lösung entsprach; diejenige des Loeweits zu 7988 und 8008 (Mittelwert 7998) bei derselben Verdünnung. Die Umwandlung:

$$(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O = (SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O$$

ist demnach von einer Wärmeentwicklung

$$7998 - 1456 = 6542$$

begleitet und, da q sich auf ein Kilogrammolekül Wasser bezieht, wird

$$q = \frac{1}{2}6542 = 3271,$$

was mit dem aus den Tensionen berechneten Wert (3305) genügend übereinstimmt.

III. Die Bildung von Loeweit in den Salzlagern bei 43°.

Die Bildungstemperatur des Loeweits aus Astrakanit, welche ohne weiteres bei 71° liegt, sinkt bei der natürlichen Salzlagerbildung, insbesondere durch die Anwesenheit des Chlornatriums, herab und wir haben nunmehr die untere bezügliche Temperaturgrenze ermittelt. Es handelt sich dann darum, in den für 25° festgestellten Sättigungsverhältnissen[1] die Umstände aufzusuchen, unter denen sich Loeweit zuerst, d. i. bei der niedrigsten Temperatur, bilden wird. Dieselben sind dort verwirklicht, wo sich der Astrakanit in Berührung mit der Lösung von kleinster Tension, also größter Wasserentziehung, befindet. Dasselbe ist in Punkt V der Figur 2 auf Tafel 4 der Fall bei gleichzeitiger Sättigung an Astrakanit, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Leonit.

Zu berücksichtigen ist, daß hier wenig oberhalb 27° die Verwandlung von Magnesiumsulfathepta- in Hexahydrat stattfinden wird und wenig oberhalb 38° die Bildung von Langbeinit, welche beide sich im Dilatometer, ebenso wie die Loeweitbildung, durch eine Ausdehnung zeigen würden und so einen Irrtum veranlassen könnten. Wir haben deshalb das Tensimeter benutzt und festgestellt, bei welcher Temperatur die Maximaltension des Kristallwassers im Astrakanit diejenige der gesättigten V-Lösung zu übersteigen anfängt.

Die eine Tensimeterkugel war mit einer fein verteilten Mischung von gleichen Mengen Loeweit und Astrakanit beschickt; die andere enthielt etwa 6^gr^ einer (mit etwa 0^ccm^.5 V-Lösung angefeuchteter) Mischung der erforderten Salze. Dazu wurden verwendet Magnesiumsulfat (25^gr^), Chlornatrium (7^gr^),

[1] Figur 2, Tafel 4.

Leonit (3^gr) und Astrakanit (1^gr) unter Berücksichtigung der Verhältnisse, in denen sie, bei Verwandlung des Magnesiumsulfats in Hexahydrat, die V-Lösung bilden:

$$550MgSO_4 \cdot 7H_2O + 60Na_2Cl_2 + 7^1/_2MgK_2(SO_4)_24H_2O$$
$$= 447MgSO_4 \cdot 6H_2O + 49^1/_2MgNa_2(SO_4)_24H_2O$$
$$+ 1000H_2O10^1/_2Na_2Cl_27^1/_2K_2Cl_242MgCl_219MgSO_4.$$

Die Füllflüssigkeit im Tensimeter war Paraffinöl. Zur Beschleunigung wurde wiederum abwechselnd bei zu hoher und zu tiefer Temperatur beobachtet, wobei die Umkehrung der Niveaudifferenz (ohne Abwarten der schließlichen Einstellung) als Merkmal diente, und so allmählich die Grenztemperatur festgestellt. Nachstehende Tabelle enthält das Resultat, wobei als positiv Überdruck seitens der Lösung angegeben ist:

25°	56°	33°	47°	42°	44°
+4	—19	+1	—2	$+1^1/_4$	$—^1/_2$

Die untere Bildungsgrenze des Loeweits liegt also bei 43°; nur könnte dieselbe durch vorhergehende Langbeinitbildung um ein Geringes erhöht werden.

XXVII. Die künstliche Darstellung von Pinnoit.

Die letzte Gruppe von Mineralien, welche wir in der Untersuchung der Salzlagervorkommen noch aufzunehmen beabsichtigen, ist die Gruppe der Borate, soweit sie in diesen Vorkommen eine Rolle spielt. Die zu hebenden Schwierigkeiten sind wohl in dieser letzten Gruppe am bedeutendsten, da sich allmählich herausgestellt hat[1], daß die Verzögerung, welche die Bildung der betreffenden Körper und die Einstellung der gesuchten Gleichgewichte erschwert, mit zunehmender Basizität der Säure, ebenso wie mit zunehmender Wertigkeit des Metalls, steigt. Während z. B. die Chloride wie Karnallit $MgCl_3K \cdot 6H_2O$ in dieser Hinsicht keine wesentliche Schwierigkeit boten, zeigte dieselbe sich bei den Sulfaten, besonders bei denjenigen der zweiwertigen Metalle, Magnesium und Kalzium, in sehr unerwünschter Weise, zumal in den wasserärmeren Formen, Kieserit $SO_4Mg \cdot H_2O$ und vor allem Anhydrit SO_4Ca. Bei der dreibasischen Borsäure ist von dieser Seite also eine noch größere Erschwerung zu erwarten, womit wohl die Tatsache zusammenhängt, daß die natürlichen Borate, sobald es sich um zweiwertige Metalle handelt, nur ausnahmsweise künstlich dargestellt sind. Wir haben uns in erster Linie dem Borazit $6MgO \cdot 8B_2O_3 \cdot MgCl_2$ zugewendet, weil derselbe das für die Salzlagerbildungen meist charakteristische Borat ist. Allerdings wurde diese Verbindung schon künstlich dargestellt, jedoch unter Umständen (das eine Mal auf trocknem Wege bei Schmelzhitze[2], das andere Mal auf nassem Wege bei 270°)[3], die bei der natürlichen Bildung in den Salzlagern ausgeschlossen sind.

Unseren Zweck verfolgend, haben wir uns an natürliche Bildungsverhältnisse möglichst angeschlossen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Borazit in der Karnallitregion auftritt, aus Lösungen also, deren Zusammensetzung durch unsere früheren Bestimmungen gegeben war. Es ist uns dabei gelungen, den bis jetzt nicht künstlich erhaltenen Pinnoit $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ darzustellen, welcher in der Natur als Umwandlungsprodukt von Borazit[4] aufgefunden wird und der also einer Stufe in der natürlichen Borazitbildung entsprechen könnte.

---

[1] Archives Néerlandaises **1901**, 471.

[2] Heintz und Richter, Pogg. Ann. **90**, 613.

[3] De Gramont, Comptes rendus **111**, 43.

[4] Staute, Ber. der D. Chem. Ges. **17**, 1584.

Der direkte Weg zur Bildung dieses Körpers aus Borsäure und Magnesiumoxydhydrat oder basischem Magnesiumkarbonat, der sogenannten Magnesia alba, führte auch bei Überschuß der Magnesiumverbindung nur zu einem sauren Salze:

$$MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O,$$

wie nachstehende Analyse der mit bzw. Magnesiumoxyd (I) und -karbonat (II) erhaltenen Verbindungen beweist:

	I	II	Berechnet
MgO	11.3	11.2	10.7
H_2O	33.9	34	33.5
B_2O_3	(54.8)	(54.8)	55.8

Diese Verbindung wurde erhalten durch Absättigen einer Lösung von Borsäure BO_3H_3 (1 Teil auf 10 Teile Wasser) mit Magnesiumoxyd oder -karbonat in der Wärme, Filtration und langsames Einengen bei 60 bis 70°.

Bessere Resultate ergab die doppelte Zersetzung, wodurch schon, unter Anwendung von Borax und Magnesiumnitrat, von Wöhler[1] und Laurent[2] zwei dem Pinnoit nahestehende Verbindungen $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$ und $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ erhalten wurden. Wir haben Magnesiumchlorid angewendet und dasselbe in äquimolekularer Menge ($53^{gr} MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 50^{gr} Wasser gelöst) mit Borax ($100^{gr} B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$ in 450^{gr} Wasser gelöst) in der Wärme zusammengebracht. Das sofort sich ausscheidende amorphe Magnesiumborat stimmt, dem Wassergehalt nach (55.9 Prozent und 57.4 Prozent), mit der Verbindung von Wöhler (mit 56.5 Prozent) überein.

Beim langsamen Einengen des Filtrats von obiger Darstellung auf dem Wasserbad schied sich in kleinkristallinischen kugelförmigen Aggregaten ein zweites Borat aus, das dem Magnesiumoxydgehalt nach (19.9 Prozent, 19.6 Prozent und 19.5 Prozent) mit der Verbindung von Laurent (mit 22.1 Prozent MgO) ziemlich übereinstimmte, im Wassergehalt jedoch (32 Prozent, 32 Prozent und 31.8 Prozent gegen 39.5 Prozent) davon wesentlich abwich. Unsere Zahlen stimmen auf $3MgO4B_2O_3 \cdot 11H_2O$ (mit 19.2 Prozent MgO und 32 Prozent H_2O) statt Laurents $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$, was von der Anhäufung der Borsäure beim Einengen in unserem Versuch herrühren mag.

Unsern Zweck, die Darstellung von Borazit verfolgend, wurde nun die so erhaltene Verbindung mit einer konzentrierten Lösung von Magnesiumchlorid, bestehend aus gleichen Teilen Hexahydrat und Wasser, während längerer Zeit auf dem Wasserbad erwärmt nach Einbringen einer Spur Pinnoits. Nach zwei

[1] Pogg. Ann. **28**, 525.

[2] Ann. de Chim. (2) **67**, 215.

Tagen hatte sich die ursprüngliche Verbindung in feine Nadeln verwandelt, welche der Form, dem spezifischen Gewicht und der Analyse nach Pinnoit waren:

	I	II	Berechnet für $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$
H_2O	33	32.7	32.9
MgO	24.9	25.2	24.5
B_2O_3	(42.1)	(42.1)	42.6

Nachdem schrittweise die Verwandlungen verfolgt waren, wurden nunmehr die einzelnen Operationen zusammengezogen und so eine sehr einfache Darstellungsweise des Pinnoits erzielt, welche dasselbe sehr hübsch kristallinisch ausgebildet liefert:

Die obigen Mengen, 100^{gr} Borax in 450^{gr} Wasser, wurden mit 53^{gr} Magnesiumchloridhexahydrat in 50^{gr} Wasser warm zusammengebracht und nunmehr auf dem Wasserbade, nach Zusatz von 70^{gr} Magnesiumchloridhexahydrat, ein Teil des Wassers (60^{gr}) durch Einengen entfernt, wodurch schon eine teilweise Verwandlung im obigen, zuerst beschriebenen Sinne erfolgte. Dann wurde mit etwas Pinnoit geimpft und auf dem Wasserbade im abgeschlossenen Gefäß erwärmt. Nach fünf Tagen hatte sich die Verwandlung in Pinnoit vollzogen, wie das mikroskopische Aussehen und die Wasserbestimmung (33 Prozent und 32.2 Prozent statt 32.9 Prozent) bewies; die Entfernung der Mutterlauge geschah durch Absaugen, Waschen mit Wasser bis zur Entfernung des Chlors, Waschen mit Alkohol und Trocknen. Daß die so erhaltene Verbindung viel besser kristallinisch ausgebildet war als das zuerst erhaltene Präparat, mag dem Mitvorhandensein des Chlornatriums in Lösung zuzuschreiben sein, wodurch Magnesiumborat etwas löslicher wird.

XXVIII. Die künstliche Darstellung von Kaliborit.

Der Pinnoit $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ bildet unter den Staßfurter Boraten einen geeigneten Mittelpunkt, da derselbe einerseits als Umwandlungsprodukt von Borazit auftritt und andererseits zur Bildung eines dritten Mineralvorkommens, des Kaliborits, durch eigene Umwandlung führt. So eröffnete die künstliche Darstellung von Pinnoit[1] die Möglichkeit, die Bildung von Borazit und von noch nicht künstlich dargestelltem Kaliborit weiter zu verfolgen, welch letzteres uns nunmehr gelang.

Es sei hervorgehoben, daß bei dieser künstlichen Mineralbildung wiederum das Vorkommen in der Natur und unsere früheren Bestimmungen über die Bildung der Naturvorkommen zugrunde gelegt sind. So sei erwähnt, daß der Kaliborit, ein Kaliummagnesiumborat, in den Salzlagern neben Pinnoit und Kainit auftritt und offenbar als Umwandlungsprodukt des ersteren unter Einfluß von einer an Kainit gesättigten Lösung aufzufassen ist[2].

Zunächst wurde diese vermutete Umwandlungsfähigkeit des Pinnoits durch einen Dilatometerversuch festgestellt. Ausgehend von Milchs Kaliboritformel:

$$KMg_2B_9O_{16} = 8H_2O$$

wurde künstlicher Pinnoit mit Borsäure und Chlorkalium im Verhältnis:

$$5B_2O_4Mg \cdot 3H_2O + 2KCl + 8BO_3H_3 = 2KMg_2B_9O_{16} \cdot 8H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O + 5H_2O$$

---

[1] Seite 204. Wir fügen hier noch die Analyse eines nach der letzten Vorschrift auf S. 205 dargestellten Präparats hinzu, da dasselbe von besonders guter Ausbildung war:

	I	II	Berechnet für $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$
H_2O	33	32.7	32.9
MgO	24.7	24.8	24.5
B_2O_3	(42.3)	(42.5)	42.6

Hierbei wurde gleichzeitig ein weiteres saures Magnesiumborat in hübscher Ausbildung erhalten. Als nämlich nach der Vorschrift die 60^{gr} Wasser abgedampft waren und nunmehr das Ganze einige Tage in der Kälte stehen blieb, verwandelte sich das amorphe Magnesiumboratoktohydrat vollständig in wohlausgebildete rechtwinklige Kristalle, die Magnesium (14.6 Prozent MgO), Borsäure und Wasser (47.3 Prozent H_2O) enthielten.

[2] Feit, Chemiker-Zeitung **13**, 1188 und **15**, 115; Milch, Zeitschr. f. Kryst. und Min. **18**, 478; Luedecke, ebenda **18**, 481.

gemischt. Als benetzende Flüssigkeit wurde, da Kaliborit im Kainit auftritt, eine an Kainit und Chlorkalium gesättigte Lösung genommen, und zwar diejenige, in der die zersetzende Wirkung des Wassers am weitesten vorgeschritten ist, also P unserer früheren Untersuchungen (Sättigung an Kainit, Chlorkalium, Chlornatrium und Leonit)[1]:

$$1000H_2O9Na_2Cl_29^1/_2K_2Cl_247MgCl_214^1/_2MgSO_4.$$

Wir haben, als offenbar unwesentlich, Natrium und Sulfat fortgelassen und nahmen:

$$1000H_2O9^1/_2K_2Cl_247MgCl_2.$$

Bei 100° zeigte nunmehr das Dilatometer eine bedeutende Kontraktion von 305 auf $289^1/_2$ an der Millimeterskala in zwei Tagen. Der Pinnoit schien im wesentlichen verschwunden, dagegen war eine nur wenig charakteristische neue Form erkennbar.

Um eine mehr vollendete Formentwicklung zu erzielen, ist ein Darstellungsversuch in der Weise durchgeführt, daß in eine Flüssigkeit, in der Pinnoitbildung stattfand, das zur Entstehung von Kaliborit fehlende Kalium als Chlorid und auch Borsäure zugegeben wurde, wobei dann alsbald eine reichliche Bildung von charakteristischem Kaliborit stattfand[2]. Die Einzelheiten sind folgende:

Wie früher, fand die Pinnoitbildung ausgehend von Magnesiumboratoktohydrat statt, welches aus gelöstem Borax (100^{gr} in 450^{gr} Wasser) und Magnesiumchlorid (53^{gr} $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 50^{gr} Wasser) in der Wärme dargestellt wird. In dieser Mischung wurde damals die Entwässerung des Oktohydrats behufs Pinnoitbildung durch Erhitzen mit Magnesiumchlorid bewirkt; seitdem hat sich gezeigt, daß längeres Erhitzen allein (bei 100° in Porzellanflaschen) schon genügt; zur Beschleunigung und um dennoch den Beginn der Pinnoitbildung zu fassen, wurde im jetzigen Versuche Chlornatrium in täglich ansteigender Menge bis zum Gesamtbetrage von 50^{gr} zugefügt, wodurch eine langsame Pinnoitbildung eingeleitet wurde, wie die mikroskopische Beobachtung zeigte. Nunmehr wurden 100^{gr} Chlorkalium und 30^{gr} Borsäure zugegeben und dadurch innerhalb 24 Stunden bei 100° eine reichliche Bildung von Kristallen in Rhombenform erzielt, die sehr an Gips und Glauberit erinnerten. Nach einigen Tagen hatten dieselben sich noch vermehrt, und schien der Pinnoit ganz verschwunden zu sein; auch der Magnesiumoxydgehalt war von 15.5 Prozent auf 13.9 Prozent gesunken, was schon ganz im Bereiche der An-

---

[1] Seite 162 und 181.

[2] Es dürfte hier eine allgemeine Methode zur Darstellung von Mineralien, welche als Umwandlungsprodukte von anderen auftreten, gegeben sein, da die direkte Umwandlung des einmal gebildeten Minerals öfters auf hartnäckigen Widerstand stößt.

gaben über Kaliborit liegt. Nach dem Absaugen der Kristalle, dem Auswaschen mit Wasser bis zur Entfernung des Chlors, dann mit 50 prozentigem, schließlich mit gewöhnlichem Alkohol und nach dem Trocknen, wurde ein Präparat von folgender Zusammensetzung erhalten (die früheren Angaben über Kaliborit sind beigefügt):

H_2O	MgO	K_2O	B_2O_3	spez. Gew.	Autor
24.6	13.9	5.9	(55.6)	2.081 (25°)	van 't Hoff
24	12.1	6.5	(57.4)	2.05 (20°)	Feit
23.8	13.8	8.1	52.4	2.127	Milch
24.1	12.2	7.4	(56.3)	2.109 — 2.129 (10°)	Luedecke

Daß künstlicher Kaliborit vorlag, ist also wohl außer Frage; nur handelt es sich bei den Schwankungen besonders im Kaligehalt um die, Wahl zwischen den vorgeschlagenen Formeln:

$K_4Mg_9B_{48}O_{83} \cdot 39H_2O$ (Feit),
$KMg_2B_9O_{16} \cdot 8H_2O$ (Milch),
$KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 7H_2O$ (Luedecke)

bzw. einer anderen.

Die Darstellung wurde deshalb stufenweise vereinfacht, einerseits unter Fortlassung des Natriums, andererseits des Chlors, was vollständig gelang, ohne daß jedoch eine bessere Formausbildung erzielt wurde; es scheint sogar dafür die Anwesenheit des Chlornatriums ein begünstigendes Moment zu sein, wie es auch bei Bildung von Pinnoit der Fall war.

Bei der ersten Darstellungsweise, ohne Natrium also, wurde das beschriebene Verfahren derart abgeändert, daß bei den Operationen Natrium durch Kalium ersetzt wurde; statt Borax wurde also eine Lösung von Borsäure und der entsprechenden Kalimenge genommen, somit 65^{gr} Borsäure, 29^{gr} Kali in 464^{gr} Wasser gelöst und eine Lösung von 53^{gr} Magnesiumchloridhexahydrat in 50^{gr} Wasser zugegeben; sukzessive wurden dann beim Erhitzen auf 100° in der Porzellanflasche 30^{gr} Borsäure und 144^{gr} Chlorkalium beigefügt: nach etwa zehn Tagen änderte sich die kristallinische Ausscheidung (jetzt schiefe Sechsecke) nicht mehr, und deren Magnesiumoxyd-, Wasser- und Kaliumoxydgehalt hatte sich konstant eingestellt, ersterer etwas niedriger, letzterer etwas höher als beim früheren Präparat, was möglicherweise der damaligen Verunreinigung mit noch etwas Pinnoit zuzuschreiben ist. Die Analyse ergab jetzt:

H_2O	MgO	K_2O	B_2O_3	
24.5	11.7	6.7	(57.1)	
24	12	7	57	ber. für $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$
24	12.06	6.48	(57.46)	gef. von Feit.

Die Zahlen sind mit denjenigen von Feit, des ersten Untersuchers des Kaliborits, fast identisch, nur lassen dieselben sich genügend durch die beigegebene Formel etwas einfacher als durch die Feitsche ($K_4Mg_9B_{48}O_{83} \cdot 39H_2O$), deuten.

Die letzte Darstellungsweise schließlich, die einfachste, direkt aus Magnesium- und Kaliumborat, liefert allerdings unter geeigneten Bedingungen ebenfalls Kaliborit, jedoch in sehr wenig charakteristischer Form. Wir gingen dabei von der Beobachtung aus, daß Kaliborit von Wasser bei 100° nur langsam (unter Bildung von Pinnoit) angegriffen wird und diesem Angriff durch Borsäure fast gänzlich vorgebeugt wird, so daß bei Anwesenheit von letzterer Bildung von Kaliborit aus den Bestandteilen zu erwarten war; sehr geeignet waren dazu also das früher beschriebene Magnesiumborat $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$[1] und das dem Borax analoge Kaliumborat $K_2B_4O_7$; unter Bildung von Kaliborit, nach obiger Formel wird dann gleichzeitig die günstig wirkende Borsäure frei. Die beiden Borate brauchen dabei nicht in festem Zustande, sondern in Lösung angewendet zu werden, und so entsteht folgende einfache Vorschrift:

30^{gr} Borsäure werden in 300^{gr} (oder weniger) Wasser warm aufgelöst und mit Magnesiumoxydhydrat oder Magnesia alba abgestumpft, wodurch eine Lösung des oben erwähnten sauren Borats entsteht, welche nach Filtrieren bis auf 75^{gr} eingeengt wird. Etwas mehr als die theoretische Menge Kali ($3^{gr}.6$ statt $2^{gr}.3$) wurde mit der doppelmolekularen Menge (10^{gr}) Borsäure in 30^{gr} Wasser gelöst und der Magnesiumboratlösung beigefügt. Durch Erhitzen auf 100° unter Umrühren zur Vermeidung von Krustenbildung entsteht nach ein paar Tagen etwa 13^{gr} schneeweißer Kaliborit, welcher durch Absaugen, Waschen mit Wasser, 50 prozentigem und gewöhnlichem Alkohol gereinigt und dann getrocknet wird. Das Produkt wurde mit dem oben erhaltenen durch Wasser- (24.8 Prozent), Magnesia- (11.5 Prozent) und Kali- (6.4 Prozent) Bestimmung identifiziert. Der Vollständigkeit halber sei hinzugefügt, daß aus Pinnoit (besonders der amorphen Form, welche durch Entwässern des Oktohydrats auf trocknem Wege erhalten wird) und Chlorkalium in der Kälte ein zweites Kaliummagnesiumborat in wohlausgebildeten Rhomben entsteht; dasselbe unterscheidet sich scharf von Kaliborit, womit es gleichen Wassergehalt besitzt durch höheren Kaligehalt (13.3 Prozent K_2O) und Löslichkeit in warmem Wasser.

[1] Seite 205.

XXIX. Die Temperatur der Hartsalzbildung.

Die Andeutungen über die Temperaturverhältnisse bei der Salzlagerbildung können, ausgehend von der nunmehr bekannten Sachlage bei 25°, an Hand von drei Merkmalen gewonnen werden.

Erstens treten bei 25° einige Mineralvorkommen noch nicht auf, und die niedrigste Temperatur ihres Auftretens läßt sich feststellen. Für Langbeinit[1] wurde dieselbe auf 37°, für Loeweit[2] auf 43° ermittelt.

Zweitens werden einige bei 25° auftretende Verbindungen, wie z. B. der Reichardtit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), bei einer bestimmten Temperatur zum Verschwinden kommen bzw. sich oberhalb derselben nicht bilden, und auch diese Grenze läßt sich feststellen.

Drittens sind es Mineralkombinationen, deren Auftreten an bestimmte Temperaturintervalle gebunden ist. Die bezüglichen Möglichkeiten für 25° sind an Hand unserer Bestimmungen[3] durch die Figur 20 wiedergegeben.

Dieselbe deckt sich mit der früheren, welche diese Bestimmungen in graphischer Darstellung enthielt, nur sind die auf jedes Mineral sich beziehenden Felder rechtwinklig dargestellt unter Beibehalt ihrer gegenseitigen Berührung. Da bei allen Bestimmungen gleichzeitige Sättigung an Chlornatrium vorlag, drückt die Figur 20 die Möglichkeit von 36 binären Mineralkombinationen bei 25° aus.

Im Anschluß an diese Betrachtung wurde von Herrn Dr. Schwab unsere Aufmerksamkeit auf das sogenannte Hartsalz gelenkt, ein in den Salzlagern ziemlich verbreitetes Vorkommen, das aus einer inneren Mischung von Sylvin und Kieserit neben Chlornatrium besteht. Nun sind aber in der Figur die sich auf Sylvin und Kieserit beziehenden Felder vom Kainit getrennt, was bedeutet, daß bei 25° eine Lösung nicht Kieserit und Sylvin nebeneinander ausscheiden kann, sondern statt deren Kainit ausscheiden wird.

Nun ist nach Vieler Ansicht das Hartsalz nicht als primäres, d. i. als direkt aus Lösung gebildetes Produkt zu betrachten, sondern sekundär durch Einwirkung von Lösungen auf eine vorher gebildete Kombination von Karnallit,

[1] Seite 191.

[2] Seite 198.

[3] Figur 2, Tafel 4.

Kieserit und Chlornatrium, wobei der Karnallit sich unter Abgabe des Magnesiumchlorids in Chlorkalium verwandelt hat. Die Figur gibt aber ebenso gut die sekundären als die primären Möglichkeiten bei 25° wieder, jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Umstände bei der Bildung das Eintreten des Gleichgewichtszustandes erlaubten, daß z. B. die Zeit dazu ausreichte. Zwei Fälle sind also zu unterscheiden. Einerseits kann eine Mischung von Karnallit und Kieserit durch kurze Berührung mit Wasser oder einer Lösung

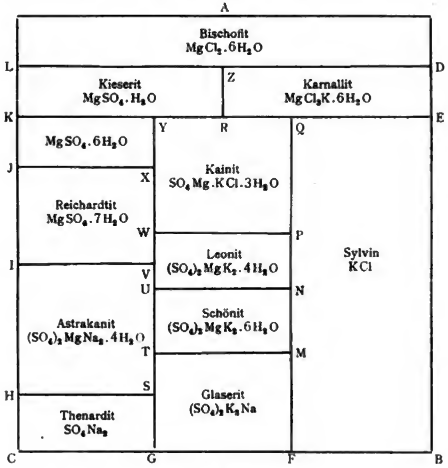


Fig. 20.

auch bei 25° derart verwandelt werden, daß Hartsalz entsteht, während Kainit sich nicht oder nur an der Berührungsstelle von Sylvin und Kieserit bildet. Ist dagegen die Gelegenheit zur Einstellung der Gleichgewichtslage gegeben, so entsteht bei 25° Kainit.

Letzteres zeigt auch der direkte Versuch, indem die an Chlornatrium, Kieserit, Karnallit und Kainit gesättigte Lösung R:

$$1000H_2O\ 1NaCl\ 2KCl\ 85^1/_2MgCl_2\ 8MgSO_4,$$

welche bei 25° Kieserit ungeändert läßt, bei dieser Temperatur in geeignetem Verhältnis mit gepulvertem Hartsalz gemischt, unter vollständigem Erstarren Kainitbildung veranlaßt.

Nach dieser Vorbemerkung stellen wir die Versuche zusammen, durch welche die Temperatur der Hartsalzbildung, primär oder sekundär, vorausgesetzt daß die Gelegenheit zur Einstellung der Gleichgewichtslage gegeben war, ermittelt wurde. Diese Temperatur stellte sich auffällig hoch, zu 72°, heraus. Herr Meyerhoffer hat diese Untersuchung zu einem ausführlichen Studium des Kainits ausgedehnt[1], dem wir auch für diesen Zweck einiges entnehmen.

Die gesuchte Temperatur, bei der sich zuerst Hartsalz bildet, ist die tiefste Temperatur, bei der sich Kainit in Kieserit und Sylvin nach der Gleichung:

$$SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O = SO_4Mg \cdot H_2O + KCl + 2H_2O$$

spaltet. Dasselbe findet, da es sich um Wasserabgabe handelt, zuerst in Berührung mit demjenigen Salze statt, welches mit Kainit in Berührung sein kann und am stärksten wasserentziehend wirkt, und dies ist der Karnallit.

Wie von vornherein zu erwarten war, spielt die Verzögerung bei diesen Versuchen eine große Rolle, und erst allmählich ließen sich die Grenzen, zwischen welchen die gesuchte Temperatur liegt, einschränken.

Zur Orientierung wurden Mischungen von Kainit (1 Mol.), Karnallit (0.23 Mol.) und Chlornatrium (0.02 Mol.) im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Bei 100° trat in kurzer Zeit Verflüssigung ein, und auch bei 80° machte dieselbe sich noch innerhalb drei Tagen bemerkbar. Das Abhärten erfolgte dann bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden, und war auch noch bei 45° innerhalb 13 Tagen zu beobachten.

Bei der auffällig hohen Lage dieser Temperatur, welche nach diesen Vorversuchen sich oberhalb 60° erwarten ließ, wurde, um den Vorgang sicher verfolgen zu können, vorderhand Chlornatrium weggelassen und ein Dilatometer mit Kainit und Karnallit beschickt. Die oben erwähnte Verflüssigung zeigte sich jetzt durch eine sehr bedeutende Volumenzunahme, welche sich auch noch bei 80° verfolgen ließ, während schon bei 70° eine allmähliche Kontraktion erfolgte.

Daß es sich hierbei tatsächlich um die gesuchte Kainitspaltung handelte, zeigt die Untersuchung des Dilatometerinhaltes, nachdem sich darin die Ausdehnung vollzogen hatte. Durch geeignetes Auswaschen ließ sich darin der gebildete Kieserit erkennen als schwerlösliches Magnesiumsulfat mit 14.8 Prozent Wasser (für Kieserit berechnet sich 13 Prozent). Andererseits wurde bei 70°

[1] Verhandlungen der 74. Naturforscherversammlung in Karlsbad, 1902.

eine an Karnallit und Chlorkalium gesättigte Lösung mit Kainit und Karnallit gerührt, und noch nach 25 Tagen zeigte sich ungeänderter Kainit. Drittens wurde diese selbe Lösung mit Kieserit (künstlichem) und Chlorkalium gerührt, wobei sich im Lauf von 14 Tagen ein allmähliches Dickflüssigwerden zeigte, das schließlich bis fast zum Erstarren führte, und aus der Flüssigkeit ließ sich durch geeignetes Auswaschen Kainit als ziemlich schwerlöslicher Körper isolieren; durch Form, qualitative Zusammensetzung und Chlorgehalt (13 Prozent statt der verlangten 14.2 Prozent) ließ sich derselbe als Kainit erkennen. Die gesuchte Kainitverwandlung liegt also zweifelsohne vor.

Nunmehr wurde wiederum Chlornatrium hinzugezogen und dilatometrisch festgestellt, daß noch bei 76°, allerdings sehr langsam, Kainitspaltung, d. i. also Hartsalzbildung, erfolgt, während ein Tensimeterversuch den Anfang dieser Bildung auf 72° festzustellen erlaubte.

Diesem Tensimeterversuch lag die Überlegung zugrunde, daß bei der Spaltung von Kainit in Kieserit und Sylvin (bei Anwesenheit von Karnallit und Chlornatrium) zwei Lösungen dieselbe Zusammensetzung bekommen, nämlich diejenigen gesättigt an Chlornatrium, Karnallit, Kainit und einerseits Kieserit (R), andererseits Chlorkalium (Q). So wurden denn die beiden Kugeln eines Differentialtensimeters bzw. mit je einer der beiden erwähnten Salzkombinationen beschickt und angefeuchtet mit einer Lösung, deren Zusammensetzung das Mittel zwischen R und Q hält.

Die Einstellung der beiden (zum Vergleich) angewandten Tensimeter, mit Paraffinöl als Meßflüssigkeit, fand unerwartet schnell statt (was vielleicht davon herrührt, daß der Kieserit, der in den obigen Versuchen wohl in erster Linie die Verzögerung verursacht, eine Löslichkeit hat, die mit der Temperatur sich wenig ändert). Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich eine Tensionsdifferenz im erwarteten Sinne, indem Q die höhere Tension aufwies. Diese Differenz nahm anfangs zu und erreichte bei 60° ein Maximum von bzw. $24^1/_2{}^{mm}$ und 27^{mm} Paraffinöl in den beiden Apparaten. Dann sank die Differenz allmählich und wurde bei 72° Null, um oberhalb dieser Temperatur sich in umgekehrtem Sinne (wohl infolge des Ausbleibens der Kainitspaltung) zu zeigen.

XXX. Die isomorphen Mischungen: Glaserit. Arkanit, Aphtalose und Natronkalisimonyit.[1]

Zur Abrundung der bei 25° durchgeführten Bestimmungen, welche, soweit es die Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium betrifft, wesentlich zum Abschluß gebracht waren[2], sind die allerdings vereinzelten Vorkommen isomorpher Mischungen eingehender verfolgt. Durch zwei Veröffentlichungen wurde darauf unsere Aufmerksamkeit gelenkt: diejenige von Kubierschky über Kaliumnatriumsulfat[3] und von Koechlin über Kaliumnatriumastrakanit[4]. Die diesbezüglichen Resultate seien nacheinander angeführt und schließlich der Einfluß erörtert, welchen dieselben auf die oben erwähnte Hauptuntersuchung haben.

I. Glaserit, Arkanit und Aphtalose.

Zunächst hat das von Kubierschky beschriebene Doppelsulfat $(SO_4)_3 K_4Na_2$ uns veranlaßt, das gegenseitige Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat weiter zu verfolgen und dabei besonders das Interesse zu berücksichtigen, welches dieses Verhalten für die Salzlagervorkommen bietet.

Die letzte umfassendere Untersuchung über das gegenseitige Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat führte Retgers[5] durch. Derselbe betrachtet die Existenz eines Doppelsalzes $(SO_4)_2K_3Na$ als feststehend und bestätigt damit die Angaben von Penny an künstlichem[6], von Hauer[7] und Geserick[8] an natürlichem Glaserit, indem er einen Kaliumsulfatgehalt von 79.2 Prozent bis 77.3 Prozent findet statt der berechneten 78.6 Prozent. Diese Verbindung

[1] Da durch eine Arbeit von F. M. Jäger (Tschermaks Mitteilungen, 1903, 103) die Identität von Simonyit und Astrakanit wohl endgültig festgestellt ist, wird fernerhin nur der letzte Name benutzt werden.

[2] Seite 173.

[3] Hist. 1902, 413.

[4] Tschermaks Mitteilungen 21, 355.

[5] Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 205.

[6] Quart. Journ. of the Chem. Soc. **6**, 106, 1854.

[7] Journ. f. prakt. Chemie **83**, 356, 186.

[8] Zeitschr. f. Krist. **15**, 561, 1889.

ist optisch einachsig (hexagonal), während Kalium- und Natriumsulfat rhombisch sind, und unterscheidet sich von letzteren überdies durch ein etwas höheres spezifisches Gewicht (2.695 gegen 2.666 bei Kalium- und 2.673 bei Natriumsulfat; außerdem ist dieselbe leichter schmelzbar als die Einzelsulfate und erstarrt beim Abkühlen im Vergleich zu jenen glasig durchsichtig. In bezug auf etwaige Isomorphie wird dann festgestellt, daß die beiden rhombisch kristallisierenden Kalium- und Natriumsulfate nicht imstande sind, wesentliche Mengen Natrium- oder Kaliumsulfat aufzunehmen. Unmittelbar neben praktisch reinem Natrium- oder Kaliumsulfat bilden sich die spezifisch schwereren, durch Jodmethylen abtrennbaren einachsigen Kristalle, welche Retgers auf diesen Grund, ohne Analyse, als $K_3Na(SO_4)_2$ betrachtete. Isomorphie ist also nach Retgers vollständig ausgeschlossen, und wir haben uns bei unseren bisherigen Arbeiten mit Glaserit auf diesen Standpunkt gestellt[1].

Indessen ist auch die andere Ansicht vertreten, welche unter anderem in Naumann-Zirkels „Elemente der Mineralogie" (14. Auflage 1901, 549) zum Ausdruck kommt, daß Glaserit ein Sulfat von Kalium und Natrium in wechselndem Verhältnis, also $(K, Na)_2SO_4$ ist, meist mit vorwiegend Kalium. Diese Auffassung konnte sich der Beobachtung von Kubierschky über die Existenz eines Doppelsulfats, das viel reicher an Natrium ist als $K_3Na(SO_4)_2$ entspricht, anschließen, und eine neue Prüfung von Retgers Standpunkt erschien also wünschenswert, um so mehr als Retgers sich bei seiner Entscheidung auf das spezifische Gewicht ohne Analyse stützte.

Es hat sich bei dieser Prüfung ergeben, daß, entsprechend Retgers' Angaben, das rhombische Kaliumsulfat und Natriumsulfat keine wesentlichen Mengen der anderen Salze isomorph aufnehmen können. In bezug auf den Glaserit zeigte sich jedoch ein ganz eigentümliches Verhalten, indem derselbe in weiten Grenzen von Temperatur und Zusammensetzung der Lösung mit dem ziemlich konstanten Kaliumsulfatgehalt von 78 Prozent auftritt, wobei sich jedoch kontinuierlich eine Reihe von wohlkristallisierten Mischungen anschließt, in denen der Kaliumsulfatgehalt bis 60 Prozent und bei höherer Temperatur wohl noch tiefer sinkt. Es liegt hier also eine isomorphe Mischbarkeit vor, einerseits mit einem Komplex, der mit den Bedingungen wenig in Zusammensetzung variiert.

A. Darstellung der Kaliumnatriumsulfate, welche an Natrium reicher sind als Glaserit.

In erster Linie wurde Kubierschkys Darstellung wiederholt und durch Lösen von Kalium- und Magnesiumsulfat, Kalium- und Natriumchlorid

[1] Seite 62 und 72.

im angegebenen Verhältnis in der Wärme das von ihm beschriebene Kaliumnatriumsulfat mit 67 Prozent K_2SO_4 erhalten; jedoch zeigte sich, daß Abnahme der Natriumchloridmenge ein Sulfat von verschiedener Zusammensetzung gibt, einmal 73.3, ein anderes Mal 76.3 und 77 Prozent Kaliumsulfat enthaltend, ohne daß sich unter dem Mikroskop Nichteinheitlichkeit zeigte. Stellt man daneben, daß vom Rath[1] in wohlausgebildeten Kristallen des sogenannten Arkanits von Roccalmuto nur 61.5 Prozent Kaliumsulfat fand, während Geserick[2] in der sogenannten Aphtalose von Douglashall nach seinen Analysen:

SO_4K_2	SO_4Na_2	SO_4Mg	NaCl	Mol.	H_2O
66.5	22	—	10.1	0.4	(1)
58.7	19.5	3.4	14.4	0.1	(3.9)
67.3	18.2	—	11.6	—	(2.9)

zumal in den ersten beiden Proben ein Verhältnis zwischen Kalium- und Natriumsulfat findet, welches kleiner ist als beim Glaserit $K_3Na(SO_4)_2$ und auf etwa 75 Prozent K_2SO_4 hinweist, so gewinnt die oben erwähnte Auffassung ihre Berechtigung, daß es sich um eine ausgedehnte isomorphe Reihe handelt. Diese Auffassung haben wir durch systematische Kristallisationsversuche mit Natriumkaliumsulfatlösungen ohne Zusatz von Chloriden und Magnesiumsalzen geprüft und bestätigt.

Anfangend beim Kaliumsulfat, wurde zuerst das Gebiet zwischen diesem und Glaserit durchsucht und Einengungsversuche bei 25°, 50° und 70° durchgeführt. Wir haben dabei zur geeigneten Wahl der Anfangsflüssigkeit die Angabe von Scacchi[3] benutzt, daß Glaserit entsteht, sobald das Gewichtsverhältnis zwischen Natrium- und Kaliumsulfat in Lösung 2 : 5 wird, und haben bei 25° und 50° mit 1 : 5, bei 75° mit 1 : 4 angefangen. Die Kaliumsulfatbestimmung ergab in den sukzessiven Kristallisationen, welche durch Wasser und Alkohol von der Mutterlauge getrennt werden:

	25°	50°	75°
Nr. 1	97.1	98.4	96.8
„ 2	98.9	98.4	75.4
„ 3		97.8	
„ 4		96.7	
„ 5		78.7	

Man sieht also, daß, wie auch Scacchi und Retgers fanden, keine wesentliche Aufnahme von Natriumsulfat durch das Kaliumsulfat stattfindet,

[1] Pogg. Ann. Ergänzungsband 6, 359, 1873.

[2] Ochsenius, Jahrbuch für Mineralogie 1, 275, 1889.

[3] Atti della Reale Accademia della Scienze di Napoli, 1863, 10—69.

bis auf einmal Glaserit (78.6 Prozent K_2SO_4 berechnet sich für $(SO_4)_2K_3Na$) erscheint. Letzteres läßt sich hierbei mikroskopisch leicht dadurch erkennen, daß eine feingepulverte Probe, mit Wasser angefeuchtet, in wenigen Minuten Ausscheidung von wohlausgebildeten Kaliumsulfatkristallen herbeiführt, ein neues Merkmal, welches für die ganze Untersuchung von sehr wesentlichem Wert gewesen ist.

Anders ist die Sachlage zwischen Glaserit und Natriumsulfat, wie sich aus den obigen Angaben schon erwarten ließ. Wir haben dabei zuerst die Verhältnisse bei etwas höherer Temperatur verfolgt, weil Kubierschkys Verbindung unter diesen Umständen erhalten wurde, und auch vom Rath betont, daß die größere Natriumsulfatmenge im Arkanit wohl der höheren Bildungstemperatur zuzuschreiben ist. Als Merkmal zur Erkennung der sukzessiv erhaltenen Kristallisationen wurde anfangs das Aussehen benutzt; der Glaserit ist meistens wohlausgebildet und durchsichtig; die natriumreicheren Formen sind öfters kleine sechseckige Plättchen, die vielfach trüb erscheinen. Dieses Merkmal hat sich jedoch schließlich als trügerisch gezeigt, da auch die natriumreicheren Formen wohlausgebildet und durchsichtig sein können, und so ist die oben erwähnte mikroskopische Verfolgung der Kaliumsulfatbildung nach Anfeuchten vorgezogen, welche bei einer der Formel $K_3Na(SO_4)_2$ entsprechenden Zusammensetzung und feiner Verreibung sich innerhalb zwei Minuten zeigt, während sie bei hohem Natriumgehalt ausbleibt oder erst viel später zustande kommt; noch schärfer ist die Probe unter Anwendung einer einprozentigen Natriumsulfatlösung. Die sehr natriumreichen Formen schließlich werden nach Anfeuchten in Pulverform durch Bildung von Glaubersalz fest.

Bei 70° ließen sich sehr leicht natriumreichere Formen erhalten; ausgehend von einer Lösung, in der das Gewichtsverhältnis zwischen Natrium- und Kaliumsulfat 2 : 1 war, enthielten die Kristalle 70.3 Prozent Kaliumsulfat, beim Verhältnis 3 : 1 nur noch 65.5 Prozent.

Dann zeigte sich, daß, entgegen der ursprünglichen Erwartung, die hohe Temperatur durchaus keine Bedingung ist; sukzessiv wurden bei 60° Kristalle erhalten mit 62.1 Prozent K_2SO_4, bei 50° mit 71.3 und mit 73.2, bei 40° zeigte auch die mikroskopische Prüfung die Bildung natriumreicher Kristalle an, und auch bei 25°, als dem Entstehen von Glaubersalz durch Zusatz von Chlornatrium vorgebeugt wurde, entstanden dieselben mit einem Gehalt von 71.9 Prozent K_2SO_4.

Es sei hinzugefügt, daß neben den natriumreichen Kristallen schließlich Natriumsulfat erscheint in wohlausgebildeten, leicht erkennbaren rhombischen Pyramiden, die nach Retgers keine nennenswerte Kaliummenge enthalten. Im ganzen ist also festgestellt, daß, während Kaliumsulfat und Natriumsulfat in der rhombischen Kristallform keine wesentliche Menge der anderen Sulfate

isomorph aufnehmen können, zwischen beiden eine andere (hexagonale) Form besteht, welche Natrium- und Kaliumsulfat in stark wechselndem Verhältnis enthält, innerhalb deren Grenzen (77 Prozent und 62.1 Prozent) auch die Naturvorkommen, Aphtalit mit etwa 75 Prozent und Arkanit mit etwa 62 Prozent Kaliumsulfat liegen. Das Maximum an Natriumsulfat scheint mit der Temperatur anzusteigen und wurde bei 25° und 60° auf wenigstens 28 resp. 38 Prozent gefunden. Vielleicht wird schließlich das reine Natriumsulfat bei seiner Umwandlungstemperatur erreicht[1].

B. Beziehung zwischen Glaserit und der isomorphen Mischung von Kalium- und Natriumsulfat.

Während wir anfangs, besonders unter dem Einfluß von Retgers Angaben, den Glaserit, als Doppelsalz $K_3Na(SO_4)_2$, von den erhaltenen isomorphen Mischungen als scharf verschieden betrachteten, ließ sich bei näherer Untersuchung diese scharfe Abgrenzung in keiner Weise aufrecht erhalten.

Die Analyse allein konnte hier keine völlige Entscheidung bringen. Zwar wurden so ziemlich alle Zwischenstufen zwischen dem kleinsten Kaliumsulfatwert 62.1 Prozent und dem Betrag 78.6 Prozent für $K_3Na(SO_4)_2$ gefunden (62.5, 71.3, 73.2, 77), allein die Möglichkeit lag vor, daß neben Glaserit eine isomorphe Reihe existiere, die sich bei ansteigender Temperatur derart ausdehnt, daß auch die Zusammensetzung des Glaserits erreicht wird.

Dagegen brachte die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse und der Kristallform die Entscheidung im obenerwähnten Sinne.

In erster Hinsicht stand fest, daß, falls im Bereich unserer Temperaturen die isomorphe Reihe sich derart ausdehnt, daß auch die Zusammensetzung $K_3Na(SO_4)_2$ mit eingeschlossen ist und dennoch keine Identität mit Glaserit besteht, Glaserit eine Umwandlungserscheinung zeigen muß und, in Anbetracht der Möglichkeit, daß hiermit die Lichtentwicklung beim Kristallisieren von Glaserit zusammenhängen konnte, haben wir den Gegenstand näher verfolgt, aber eine Umwandlung nicht beobachten können. Falls man also die Selbständigkeit des Glaserits aufrecht erhalten will, muß eine Lücke zwischen Glaserit und der isomorphen Mischung bestehen und sich eine Lösung von konstanter Zusammensetzung darstellen lassen, welche an beiden gesättigt ist, was uns jedoch nicht gelang, wie folgende Versuche zeigen.

Bei 60° arbeitend, ließ sich in der gewöhnlichen Weise sehr leicht die Lösung von konstanter Zusammensetzung erhalten, welche an Kaliumsulfat und Glaserit gesättigt ist; derselben entspricht:

$$1000H_2O\ 18.4K_2SO_4\ 10.4Na_2SO_4.$$

[1] Wyrouboff (Bull. de la Soc. chim. 1901, 110) beobachtete bei 180° die Verwandlung in eine angeblich monokline Modifikation; Mügge bei 184° (Lehmann, Molekularphysik 1, 171).

Ebenso ließ sich bei 60° die konstante Zusammensetzung feststellen bei Sättigung an isomorpher Mischung und Natriumsulfat, entsprechend:

$$1000H_2O\ 13K_2SO_4\ 53.7Na_2SO_4.$$

Stellen wir dies mit der Sättigung an den Einzelsalzen zusammen, so entsteht folgende Tabelle für 60°:

Sättigung an:	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol. K_2SO_4	Na_2SO_4	Trockengewicht
I. K_2SO_4	18.7	—	15.4 Prozent
II. K_2SO_4, Glaserit	18.4	10.4	20.7 ,,
III. Is. Mischung, Na_2SO_4	13	53.7	35.4 ,,
IV. Na_2SO_4	—	57.4	31.2 ,,

Da im Trockengewicht ein ziemlich scharfes Merkmal für die Zusammensetzung der Lösungen zwischen I und III vorliegt, wurde an Hand dieses Merkmals systematisch die konstante Zusammensetzung bei gleichzeitiger Sättigung an Glaserit und isomorpher Mischung gesucht, jedoch erfolglos. Da die Kristallisationsversuche gezeigt hatten, daß halbwegs zwischen II und III sich entschieden natriumreiche Kristalle ausscheiden, wurde eine derartige Lösung (150^{gr}) mit einem Überschuß (30^{gr}) von Glaserit mit 78.7 Prozent K_2SO_4 zweimal 24 Stunden bei 60° gerührt und dann 7^{gr} Wasser durch einen Luftstrom entfernt, dann wiederum 48 Stunden gerührt und diese Operation wiederholt; die jedesmal nach dem Rühren ausgeführte Trockengewichtsbestimmung zeigte nirgends Konstanz, sondern eine allmähliche Zunahme von 28 auf 35.5 Prozent, wobei die konstante Einstellung der Lösung III sich zeigte.

Im selben Sinne lautete das Resultat der kristallographischen Untersuchung. Herr Dr. J ä g e r hatte die Güte, drei unserer wohlausgebildeten Präparate zu untersuchen, wofür ihm hier unser bester Dank ausgesprochen sei, einmal ein bei 50° erhaltenes Produkt mit 73.2 Prozent Kaliumsulfat, einmal ein bei 70° erhaltenes mit 71 Prozent, welch letzteres so wohlausgebildet war, daß wir es anfangs für Glaserit ansahen, drittens einen analysenreinen Glaserit mit 78.7 Prozent K_2SO_4. Ein Unterschied in kristallographischer Hinsicht war zwischen den drei Proben nicht vorhanden.

In erster Linie zeigte sich, daß die 73.2 Prozent Kaliumsulfat enthaltenden Kristalle mit den 71 prozentigen identisch sind und überdies kristallographisch mit dem Arkanit (62 Prozent Kaliumsulfat enthaltend) zusammenfallen:

„Die optische Prüfung ergibt im konvergenten Lichte eine normale und ungestörte Interferenzfigur eines einachsigen Kristalls ohne Zirkularpolarisation; der dem Mittelpunkt am nächsten liegende Ring ist gelb, die übrigen folgen wie die natürlichen Farben aufeinander. Die Reihenfolge ist ganz normal; also

liegt wahrscheinlich keine Mischung von + und —Substanz vor. Der Charakter der Doppelbrechung ist schwach positiv.

Die Form ist eine rhomboedrische, mit deutlich zu unterscheidenden positiven und negativen Rhomboedern (1011) tafelförmig abgestumpft durch die Basisflächen (0001); auch ist ein sehr schmal entwickelter Skalenoeder bemerkbar. Öfters zeigt sich eine Arragonitdrillingsform nach der Prismenfläche.

Die Winkel schwanken an demselben Kristall um $1^1/_2{}^0$. Es wurde gefunden:

$$(10\bar{1}1) : (0001) = 56^0\,13' \text{ bis } 59^0\,3'.$$

Die Kristalle entsprechen also dem Arkanit von Roccalmuto, welche ebenfalls die Arragonitverwachsung zeigen, jedoch von vom Rath ohne optische Untersuchung irrtümlich[1] als rhombisch gedeutet wurden, mit:

$$(10\bar{1}1) : (0001) = 59^0\,30'.\text{“}$$

Zweitens stellte sich heraus, daß der zugesandte wohlausgebildete und analysierte Glaserit mit 78.7 Prozent Kaliumsulfat kristallographisch nicht von der isomorphen Mischung mit 73.2 bzw. 71 Prozent zu unterscheiden war:

„Die Glaseritkristalle zeigen dieselbe Beschaffenheit wie die isomorphen Mischungen: sehr große geometrische Anomalien (bis 30′), trübe Reflexe bei sonst glänzenden Flächen, eine ungetrübte, einachsige Interferenzfigur von positivem Charakter. Dieselben Winkel wurden gemessen wie früher bei den isomorphen Mischungen mit gleichem Ergebnis:

$$(10\bar{1}1) : (0001) \text{ im Mittel } 56^0\,7'.$$

Überdies fanden sich unter den Kristallen solche, die vollkommen den Habitus des Arkanits (nach vom Rath) hatten, mit arragonitähnlicher Drillingsbildung.

Schließlich wurde durch Ätzfiguren, welche auf der Basis gleichseitige Dreiecke, auf den Rhomboederflächen spitze, gleichschenkelige Dreiecke sind, bewiesen, daß die Kristalle rhomboedrisch-hemiedrisch sind.[2]“

Es kann somit kaum angezweifelt werden, daß vom Glaserit mit 78.6 Prozent K_2SO_4 bis zum Arkanit mit 61.8 Prozent K_2SO_4 eine kontinuierliche, isomorphe Reihe vorliegt[1], wobei der Winkel $(10\bar{1}1):(0001)$ allmählich von 56^0 auf 59^0 ansteigt.

---

[1] Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie, 1901, 549.

[2] Haußmann, Naumann-Zirkel, S. 549. Rammelsberg, Krist. Chem. I, 403.

II. Natronkalisimonyit.

Die zweite Andeutung einer Isomorphie im von uns untersuchten Salzgebiet brachte die Mitteilung von Koechlin, daß in Kalusz in der Kainitregion neben Steinsalz, Sylvin, Reichardtit, Schönit und ein Sulfat (vielleicht Aphtalose), ein dem Astrakanit (Simonyit) nahestehendes Mineral vorkommt, das sich von Astrakanit durch einen Gehalt an Kali unterscheidet, wie nachstehendes Resultat der Analyse ausweist:

SO_3	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Cl	Rückstand
48.09	11.94	18.14	0.43	21.52	Sp.	0.07

Es lag auf der Hand, hier an eine isomorphe Mischung zu denken, um so mehr, als nach dem vorangehenden Kalium und Natrium sich im Sulfat bis zu einer gewissen Höhe isomorph vertreten können und diese Fähigkeit im allgemeinen bei Bindung an einer größeren Atomgruppe (wie es in diesem Doppelsulfat der Fall ist) zunimmt. Überdies ging aus unseren Untersuchungen bei 25° hervor, daß in den Salzlagern Astrakanit $(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O$ und Leonit $(SO_2)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$ nebeneinander auftreten können und also die Gelegenheit zu einer möglichst weitgehenden isomorphen Vertretung vorhanden ist.

Zur Verfolgung dieses Gegenstandes wurden systematische Kristallisationsversuche angestellt mit Lösungen, welche Magnesiumsulfat und eine entsprechende Menge von Natrium- und Kaliumsulfat enthielten, und bei 50° gearbeitet, um die Bildung von Schönit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$ auszuschließen.

Es zeigte sich dabei alsbald, daß die Isomorphie wenigstens nicht so weit geht, daß eine kontinuierliche Reihe von Mischungen Astrakanit und Leonit verbindet, sondern nebeneinander treten schließlich wohl charakterisierte Kristallgruppen des letzteren auf, während Astrakanit meistens als eine harte kristallinische Kruste den Boden der Schale bedeckt. Nachdem dies festgestellt war, wurde eine etwas größere Menge einer Lösung dargestellt und so weit eingeengt, daß die beiden Salze nebeneinander sich ausgeschieden hatten; die Mutterlauge wurde dann in zwei Teilen weiter verarbeitet und in den einen der ausgelesene Leonit (in Wasser gelöst) hineingegeben, in den anderen der ausgelesene Astrakanit. Bei langsamer Einengung war es in dieser Weise möglich, getrennt Leonit und Astrakanit zu erhalten, wovon die letzteren Portionen vor dem Auftreten des an deren Sulfats von der Mutterlauge getrennt wurden durch Absaugen, Waschen mit Wasser, 50 prozentigem Alkohol und Alkohol. Zur Beurteilung, ob hierdurch eine vollständige Abtrennung der Lauge erzielt war, hatte man letzterer von vornherein etwas Chlormagnesium zugesetzt, und die Kristalle zeigten sich zum Beweise der gelungenen Abtrennung chlorfrei.

Die Analyse dieser beiden Produkte ergab nun folgendes:

1. Astrakanit: 22.1 Prozent H_2O (ber. 21.6) und 1.26 Prozent K_2SO_4 im wasserfreien Salze. Die aufgenommene Kalimenge ist also nicht sehr beträchtlich, nur etwas größer als in Koechlins Naturprodukt, welches 1.01 Prozent K_2SO_4 im wasserfreien Salze enthält.

2. Leonit: 20.2 Prozent H_2O (ber. 19.7) und 46.4 Prozent K_2SO_4 im wasserfreien Salze. Hier liegt die Sache anders, da die Formel $MgK_2(SO_4)_2$ beträchtlich mehr, und zwar 59.2 Prozent K_2SO_4 verlangt. Der Zusammensetzung entspricht demnach ungefähr:

$$MgSO_4 0.76 K_2SO_4 0.24 Na_2SO_4 \cdot 4H_2O\,,$$

welche Formel 20.1 Prozent Wasser und 46.3 Prozent Kaliumsulfat im trocknen Salz verlangt.

III. Einfluß des Auftretens isomorpher Mischungen auf die bei 25° gemachten Bestimmungen.

Von den drei untersuchten Isomorphieerscheinungen ist auf die bei 25° durchgeführten Bestimmungen[1] diejenige, welche sich im Auftreten von sogenanntem Kalinatronsimonyit zeigte, kaum von Einfluß. Die Maximalmenge, welche vom Astrakanit an Kalium aufgenommen werden kann, beträgt etwa zwei Prozent des ganzen Natriums. Da die Bestimmungen sich durchweg auf Sättigung an Chlornatrium bezogen und die Maximalmenge nur an der Grenze des Leonitgebietes zu erwarten ist, wird die durchschnittliche Menge Kalium eine für unseren Zweck vernachlässigbare.

Anders liegt es mit dem Glaserit und Leonit; im früheren ist dabei immer mit der bzw. Zusammensetzung $K_3Na(SO_4)_2$ und $MgK_2(SO_4)_2 4H_2O$ gerechnet. Eine ziemlich bedeutende Abweichung davon ist zu erwarten, welche nunmehr beim Glaserit eingehend verfolgt wurde. Dabei wurden die extremen Verhältnisse berücksichtigt, d. h. die kaliumreichsten Lösungen und die natriumreichsten, bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium resp. Natriumsulfat. Es handelte sich also um die früheren Grenzlösungen:

F (Sättigung an Chlorkalium, Glaserit, Chlornatrium):

$$1000 H_2O\, 44 Na_2Cl_2\, 20 K_2Cl_2\, 4^1/_2 Na_2SO_4 \text{ und}$$

G (Sättigung an Natriumsulfat, Glaserit, Chlornatrium):

$$1000 H_2O\, 44^1/_2 Na_2Cl_2\, 10^1/_2 K_2Cl_2\, 14^1/_2 Na_2SO_4$$

und so sind drei zwischenliegende Flüssigkeiten untersucht, die bzw. als $3F + G$, $F + G$ und $F + 3G$ bezeichnet seien, darin etwas Glaserit gelöst, langsam bei

[1] Seite 181.

25° eingeengt und die letztere chlorfreie Fraktion untersucht, die also der Ausscheidung von Chlornatrium unmittelbar voranging. Unerwartet zeigten die drei Kristallisationen keinen wesentlichen Unterschied:

$3F + G$: 69.4 Prozent K_2SO_4; $F + G$: 70.8 Prozent K_2SO_4;
$F + 3G$: 71 Prozent K_2SO_4.

Die Differenzen sind sogar so unwesentlich, daß in der kaliumreicheren Lösung die Analyse etwas weniger Kalium nachwies, und wohl wegen der überall vorhandenen Sättigung an Chlornatrium läßt sich die Zusammensetzung im wesentlichen konstant durch 71 Prozent K_2SO_4 und 29 Prozent Na_2SO_4 ausdrücken oder:

$$({}^2/_3K\,{}^1/_3Na)SO_4,$$

welche wohl zufällig mit Kubicrschkys Formel zusammenfällt.

Indem unsere frühere Annahme über die Zusammensetzung des sogenannten Glaserits bei 25° also zu ändern ist, werden die Löslichkeitsdaten davon nicht betroffen, da die Gelegenheit zur Bildung der isomorphen Mischung mit 71 Prozent K_2SO_4, wie auch immer der angewandte Glaserit zusammengesetzt gewesen sei, durch die lange Dauer des Rührens gegeben war. Übrigens ergab auch eine Neubestimmung des Punktes G (Sättigung an Natriumsulfat, Glaserit und Chlornatrium) mit absichtlich dazu dargestelltem Glaserit mit 71 Prozent K_2SO_4 dasselbe Resultat wie früher:

6.1 Prozent Chlorkalium; 33.3 Prozent Trockengewicht; 14.9 Prozent Cl entsprechend: $1000H_2O4Na_2Cl_211K_2Cl_214{}^1/_2Na_2SO_4$.

Nur der Kristallisationsgang bei Einengung ist, entsprechend der Ausscheidung eines etwas anderen Doppelsulfats als früher angenommen wurde, etwas abgeändert, wie nachträglich ausgeführt werden wird.

Das bei Glaserit erhaltene Resultat hat die entsprechende Untersuchung für Leonit sehr vereinfacht; dessen Gebiet ist ein verhältnismäßig schmaler Streifen, welcher in allen Teilen unweit des Astrakanitfeldes liegt; fügt man hinzu, daß Sättigung an Chlornatrium durchweg vorhanden ist, so liegt hier noch mehr Grund als beim Glaserit vor, um die maximale Natriummenge in Leonit zu erwarten und als Formel des unter diesen Umständen ausgeschiedenen Minerals

$$SO_4Mg0.76K_2SO_40.24Na_2SO_44H_2O$$

anzunehmen, und es liegt auch kein Grund vor, unsere früheren Sättigungsbestimmungen zu wiederholen.

Nach den früheren Prinzipien entsteht nunmehr als Gesamtbild der Sättigungs- und Kristallisationsverhältnisse die Figur 2, Tafel 5, welche die folgenden, früher gemachten Bestimmungen enthält:

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O. —	$55^1/_2$	—	—	—	—
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$2^1/_2$	—	103	—	—
B. KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	—	—	—
C. Na_2SO_4[1]	51	—	—	—	$12^1/_2$
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit	1	$^1/_2$	$103^1/_2$	—	—
E. KCl, Karnallit	2	$5^1/_2$	$70^1/_2$	—	—
F. KCl, Glaserit	44	20	—	—	$4^1/_2$
G. Na_2SO_4, Glaserit[2]	44	$10^1/_2$	—	—	$14^1/_2$
H. Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	$16^1/_2$	3
I. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit	26	—	7	34	—
J. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	$67^1/_2$	12	—
K. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kieserit	$2^1/_2$	—	79	$9^1/_2$	—
L. Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	102	5	—
M. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	$21^1/_2$	14	—
N. KCl, Schönit, Leonit[3]	$19^1/_2$	$14^1/_2$	$25^1/_2$	$14^1/_2$	—
P. KCl, Leonit, Kainit[4]	$9^1/_2$	$9^1/_2$	47	$14^1/_2$	—
Q. KCl, Kainit, Karnallit	$2^1/_2$	6	68	5	—
R. Karnallit, Kainit, Kieserit	$^1/_2$	1	$85^1/_2$	8	—
S. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	26	8	16	—	22
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	$27^1/_2$	$10^1/_2$	$16^1/_2$	$18^1/_2$	—
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	$10^1/_2$	23	19	—
V. Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	19	—
W. Leonit, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	9	$7^1/_2$	45	$19^1/_2$	—
X. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13	—
Y. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, Kieserit	$1^1/_2$	2	77	10	—
Z. Karnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit	0	$^1/_2$	100	5	—

Sämtliche Daten sind in der früher angegebenen Weise in die Figur 2, Tafel 5 eingetragen, worin *OA*, *OB* und *OC* die Achsen für bzw. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat darstellen. Die Felder entsprechen der Sättigung an Chlornatrium und folgenden Körpern:

Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
1. *ALZD*	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Bischoffit
2. *BFMNPQE*	KCl	Sylvin
3. *CGSH*	Na_2SO_4	Thenardit

[1] Kurnakow, Zentr. Bl. 1902, I, 1127.

[2] Seite 75.

[3] Seite 90.

[4] Seite 162.

	Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
4.	*DZRQE*	$MgCl_3K \cdot 6H_2O$	Karnallit
5.	*FMTSG*	$(1.33K0.67Na)SO_4$	Glaserit
6.	*SHIVUT*	$Na_2Mg(SO_4)_24H_2O$	Astrakanit
7.	*VIJXW*	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Reichardtit
8.	*JXYK*	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Nicht gefunden
9.	*KYRZL*	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Kieserit
10.	*TUNM*	$K_2Mg(SO_4)_26H_2O$	Schönit
11.	*NUVWP*	$Mg(1.52K0.48Na)(SO_4)_24H_2O$	Leonit
12.	*PWXYRQ*	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$	Kainit

Dann ist aus der Figur auch der Kristallisationsgang ersichtlich; der Kristallisationsendpunkt liegt in *Z*, wo die drei Kristallisationsbahnen *DZ*, *LZ* und *FZ* zusammentreffen, letztere durch das Kainitfeld zwischen *P* und *W* unterbrochen. Überdies ist angegeben, welche Wege über die Sättigungsfelder beim Auskristallisieren befolgt werden, unter Anwendung des Prinzips, daß bei Ausscheidung irgendeines Körpers der Weg gegangen wird, welcher sich entfernt von dem Punkt, der der Sättigung an diesem Körper allein entspricht. Dabei ist für Glaserit und Leonit die nunmehr neu ermittelte Zusammensetzung berücksichtigt, welche denselben als isomorphe Mischungen zukommt und durch die Formel in der obigen Tabelle zum Ausdruck gebracht ist.

XXXI. Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit bei 46°.

I. Darstellung und Zusammensetzung von Loeweit.

Da das jetzt in Untersuchung genommene Mineral, der sogenannte Vanthoffit $MgNa_6(SO_4)_4$, das letzte Glied bildet bei der Entwässerung von Astrakanit $MgNa_2(SO_4)_2 4H_2O$ unter Aufnahme von Natriumsulfat, war besonders Rücksicht zu nehmen auf die zwischenliegende Entwässerungsstufe, welche im Loeweit $MgNa_2(SO_4)_2 2H_2O$ oder $Mg_2Na_4(SO_4)_4 5H_2O$ vorliegt, um so mehr, da in bezug auf den Wassergehalt letzteren Minerals die Angaben sich widersprechen. Zur Darstellung dieses Loeweits wurde, um nicht bei unbequem hohen Temperaturen arbeiten zu müssen, im Anschluß an o' Farellys Bestimmung[1], daß die Bildung aus einer an Chlornatrium, Astrakanit, Magnesiumsulfat und Leonit gesättigten Lösung der Zusammensetzung

$$1000H_2O\,10^1/_2Na_2Cl_2\,7^1/_2K_2Cl_2\,42MgCl_2\,19MgSO_4$$

schon bei 43° erfolgt, diese Lösung unter Fortlassen von Chlorkalium benutzt. Derselben wurde eine zweite Lösung, welche Magnesium- und Natriumsulfat in äquimolekularen Mengen enthält, zugesetzt und bei 55 bis 60° langsam eingeengt bis zur Entfernung des in Form der zweiten Lösung zugesetzten überschüssigen Wassers. Die Kristallisation erwies sich, wie zu erwarten war, als Astrakanit (mit 21.8 Prozent Wasser). Nunmehr wurde mit Loeweit eingeimpft und die Kristallisierschale verschlossen der angegebenen Temperatur ausgesetzt. Noch nach vier Tagen gibt die Wasserbestimmung 21.5 Prozent, am fünften 16.5 Prozent, am sechsten 15.3 Prozent, am siebenten 14.8 Prozent, um dann konstant zu bleiben. Dann wurde die Mutterlauge abgesaugt, nachdem dieselbe etwas verdünnt war, um neue Ausscheidungen zu vermeiden, und die Kristallisation mit 50 prozentigem, dann mit gewöhnlichem Alkohol gewaschen und getrocknet. Das Produkt zeigte sich chlorfrei und enthielt 15 Prozent Wasser. Damit ist die Formel von Tschermak für den Loeweit bestätigt: $Mg_2Na_4(SO_4)_4 5H_2O$ verlangt 14.64 Prozent Wasser, während $MgNa_2(SO_4)_2 2H_2O$ nur 11.8 Prozent entspricht. Daß o' Farelly diesen niedrigen Wassergehalt in seinem Präparat fand, mag davon herrühren, daß bei seiner Darstellung sich

[1] Seite 198.

schon etwas von dem damals unbekannten anhydrischen Salz $MgNa_6(SO_4)_4$ gebildet hatte, was dessen nachher zu beschreibende Bildungsverhältnisse ermöglichen.

II. Bildungstemperatur von Vanthoffit.

Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit aus Astrakanit und Natriumsulfat in den natürlichen Salzlagern läßt sich feststellen nach Ermittlung der für diese Bildung günstigsten Verhältnisse; diese lassen sich aus dem Diagramm der Sättigungsverhältnisse[1] ersehen. Dort ist nämlich diejenige Lösung aufzusuchen, welche bei gleichzeitiger Sättigung an Astrakanit und Natriumsulfat die kleinste Tension aufweist; diese ist die an ebengenannten Salzen sowie an Chlornatrium und Glaserit gesättigte Lösung *S*. Bei 25° bildet sich dort der Vanthoffit noch nicht; im Gegenteil härtet dieses Mineral in Pulverform nach Anfeuchten mit der *S*-Lösung alsbald bei 25° unter Wasseraufnahme ab. Dann ist aber auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß bei der nunmehr höher liegenden Temperatur der Astrakanit sich zunächst in Loeweit verwandelt, was von 43° an möglich ist. In erster Linie wurde also untersucht, welche Verwandlung bei Anwesenheit von Natriumsulfat vorangeht:

$$2MgNa_2(SO_4)_2 4H_2O = Mg_2Na_4(SO_4)_4 5H_2O + 3H_2O$$

oder

$$MgNa_2(SO_4)_2 4H_2O + 2Na_2SO_4 = MgNa_6(SO_4)_4 + 4H_2O .$$

Es wurde gefunden, daß das letztere der Fall ist, was die Aufgabe vereinfacht. Bei dieser Voruntersuchung haben wir uns zuerst bemüht, die einfachen Verhältnisse, also bei den Sulfaten ohne weiteres zu verfolgen, aber alsbald gefunden, daß die verwickelten Verhältnisse, wie sie sich in der Natur abspielen, nach dem nunmehr gewonnenen Einblick viel leichter zu ermitteln sind, da einerseits die Temperaturen bequemer liegen und andererseits die Umwandlungen sich schneller vollziehen. Wir beschränken uns also in der Mitteilung der mit den Sulfaten ohne weiteres erhaltenen Resultate darauf, daß sie, entgegen unserer Erwartung, die höhere Lage der Loeweitbildungstemperatur andeuteten.

Um dann das Problem auf die natürlichen Bildungsverhältnisse zu übertragen und nicht sofort die meist verwickelten Fälle zu nehmen, haben wir die Sachlage bei Anwesenheit von Chlornatrium verfolgt, ohne noch den Glaserit hinzuzuziehen. Ein Tensimeter mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthielt auf der einen Seite ein trockenes Gemisch von Loeweit und Astrakanit in äquimolekularen Mengen, auf der anderen Seite Chlornatrium, Astrakanit und

[1] Figur 2, Tafel 5.

Na_2SO_4 unter Berücksichtigung des Verhältnisses, welches für Bildung ihrer gesättigten Lösung (*H*), mit der sie angefeuchtet werden:

$$1000H_2O46Na_2Cl_216^1/_2MgSO_43Na_2SO_4$$

nötig ist, also $46Na_2Cl_2$, $16^1/_2MgNa_2(SO_4)_24H_2O$ und etwas Na_2SO_4. Bei 56°.2 ist Überdruck seitens der Lösung (3mm.1), bei 61°.2 umgekehrt (1.1), was auf eine Umwandlungstemperatur von Astrakanit in Loeweit unweit 60° schließen läßt, wenigstens bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumchlorid und -sulfat, welch letzteres sich sowieso bildet. Die Wahl von Öl als Füllflüssigkeit erlaubte die Temperaturgrenzen noch etwas weiter einzuschränken: ein erstes Tensimeter zeigte bei 60°.6 einen Überdruck von 11mm auf Seite des trockenen Gemisches; bei 58°.9 einen von 15mm in umgekehrtem Sinne; ein zweites gab bei 60°.8 und 57° einen Überdruck von bzw. 35mm und 10mm im einen und anderen Sinne, so daß auf 58 bis 59° als Umwandlungstemperatur zu schließen ist. Wir kommen später noch auf diese Erscheinung zurück.

Nunmehr wurde die Bildungstemperatur von Vanthoffit aus Astrakanit und Natriumsulfat unter denselben Umständen, d. h. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumchlorid bestimmt, wozu sich das Dilatometer am besten eignete. Entsprechend der Umwandlungsgleichung:

$$250MgNa_2(SO_4)_24H_2O + 453^1/_2Na_2SO_4 + 46Na_2Cl_2$$
$$= 233^1/_2MgNa_6(SO_4)_4 + 1000H_2O46Na_2Cl_216^1/_2MgSO_43Na_2SO_4$$

wurden 9.gr2 Astrakanit, 7gr.1 Natriumsulfat, 2gr Chlornatrium und zur Impfung 1gr.5 Vanthoffit benutzt. In der üblichen Weise arbeitend, fanden wir schließlich bei 49° ein Ansteigen von 5mm in 10 Tagen, bei 48° ein Sinken um 5mm in 8 Tagen; die gesuchte Temperatur liegt also zwischen beiden und etwa 10° unterhalb derjenigen, bei welcher Loeweit entsteht.

Es wurde nunmehr zur Hauptaufgabe geschritten und die tiefste Bildungstemperatur von Vanthoffit bestimmt; die bezüglichen Umstände lassen sich wiederum dem früheren Sättigungsdiagramm entnehmen und sind dort verwirklicht, wo Astrakanit und Natriumsulfat in Berührung mit der Lösung kleinster Tension, d. i. also bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glaserit (und Chlornatrium), vorhanden sind. Die Zusammensetzung dieser Lösung (*S*) ist:

$$1000H_2O42Na_2Cl_28K_2Cl_216MgSO_46Na_2SO_4$$

und die gesuchte Umwandlung dementsprechend:

$$250MgNa_2(SO_4)_24H_2O + 50Na_2Cl_2 + 447^1/_3Na_2SO_4 + 2^2/_3K_6Na_2(SO_4)_4$$
$$= 234MgNa_6(SO_4)_4 + 1000H_2O42Na_2Cl_28K_2Cl_216MgSO_46Na_2SO_4.$$

Auf dieser Grundlage wurde ein dilatometrischer und tensimetrischer Versuch angesetzt, welche beide zur Temperatur von 46° führten.

Das Dilatometer wurde angefüllt mit $8^{gr}_{\cdot}4$ Astrakanit, $6^{gr}_{\cdot}4$ Na_2SO_4, $1^{gr}_{\cdot}5$ Chlornatrium, $1^{gr}_{\cdot}5$ Glaserit und zur Impfung etwa $0^{gr}_{\cdot}5$ Vanthoffit. Dasselbe zeigte schließlich ein Steigen um 9^{mm} in einem Tag bei 47°,2, bei 46°,2 Konstanz während drei Tagen; bei 44°,7 ein Fallen von $2^{mm}_{\cdot}4$ in fünf Tagen.

Die zwei Tensimeter enthielten einerseits die trockne Mischung von Astrakanit, Natriumsulfat und Vanthoffit, andererseits Astrakanit, Natriumsulfat, Glaserit und Chlornatrium, im Verhältnis wie sie die obenerwähnte gesättigte Lösung bilden, angefeuchtet mit dieser Lösung selber. Mit Quecksilber als Füllflüssigkeit zeigten die zwei Tensimeter bei 45° einen Überdruck seitens der Lösung von bzw. $0^{mm}_{\cdot}2$ und $0^{mm}_{\cdot}1$, bei 47° einen in umgekehrtem Sinne von $0^{mm}_{\cdot}2$ in beiden Fällen.

III. Die obere Existenzgrenze von Astrakanit bei 59°.

Nachdem festgestellt war, daß die Vanthoffitbildung bei 46° anfängt, lag es nahe, die Temperatur zu bestimmen, bei der das Auftreten des Astrakanits aufhört. Der Astrakanit fällt unter Loeweitbildung gänzlich fort bei der Temperatur, bei der diese Verwandlung in Berührung mit der Lösung kleinster Tension, welche in Frage kommt, stattfindet. Diese Lösung ist die obenerwähnte (*H*), welche an Astrakanit, Natriumsulfat und Chlornatrium gesättigt ist. Bekommt das Kristallwasser im Astrakanit eine größere Tension als diese, so verwandelt derselbe sich in Loeweit. Diese Temperatur ist also schon durch die anfangs erwähnten Versuche auf S. 229 als 58 bis 59° bestimmt. Dabei wäre dann aber noch zu berücksichtigen, daß schon der Vanthoffit sich gebildet haben kann und die Lösung *H* durch eine andere zu ersetzen ist, welche an diesem Salz statt an Natriumsulfat gesättigt ist. Dieselbe kann auch spontan entstehen, sobald nur Vanthoffitbildung eintritt, nach der Gleichung:

$$250MgNa_2(SO_4)_2 4H_2O + 46Na_2Cl_2 + 453^1/_2 Na_2SO_4$$
$$= 233^1/_2 MgNa_6(SO_4)_4 + 1000H_2O46Na_2Cl_2 16^1/_2 MgSO_4 3Na_2SO_4$$

und diese Verwandlung zeigten auch die Tensimeter an, indem anfangs die Lösung eine kleinere Tension aufwies und die Tensionsgleichheit tiefer als 58 bis 59° sich einstellte. Wurde die Übersättigung durch Ausscheidung von Vanthoffit gehoben, so stieg diese Temperatur bis $58^1/_2$° an.

Bei dieser verwickelten Sachlage empfahl es sich jedoch, auch das Dilatometer hinzuzuziehen. Angefüllt mit einer der Umwandlungsgleichung entsprechenden Mischung von 15^{gr} Astrakanit und $1^{gr}_{\cdot}5$ Chlornatrium, unter Impfung mit Loeweit und Vanthoffit, zeigte sich schließlich bei 60°,7 ein Steigen von $3^{mm}_{\cdot}9$ in acht Tagen, bei 58°,6 ein Fallen um $3^{mm}_{\cdot}2$ in sieben Tagen.

Die Temperatur liegt also, wie auch die Tensimeter angaben, unweit 59°.

XXXII. Die obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulfat-hepta- und -hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz.

Zwei Merkmale sind es wesentlich, die erlauben, über die Temperatur, welche bei der Salzlagerbildung geherrscht hat, Schlüsse zu ziehen, und zwar das Vorhandensein von bestimmten Mineralien und dasjenige von bestimmten Mineralkombinationen.

Indem wir uns hier auf das erste Merkmal beschränken, kann vorausgeschickt werden, daß die Hälfte der bezüglichen Aufgabe schon gelöst wurde (wenigstens für die Chloride und Sulfate des Natriums, Kaliums und Magnesiums), indem von den drei bei 25° noch nicht auftretenden Mineralien, Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit festgestellt wurde, daß die untere Bildungsgrenze bei der natürlichen Ausscheidung bei bzw. 37°, 43° und 46° liegt[1]. Die zweite Hälfte der Aufgabe, die Bestimmung der Temperatur, welche nach oben die Existenz abgrenzt, wurde nunmehr in Angriff genommen; dabei wurden wiederum nur die oberhalb 25° liegenden Temperaturen berücksichtigt.

Als obere Temperaturgrenze ist bei dieser Untersuchung 83° gewählt, weil bis dahin keine Andeutungen von höheren Temperaturen bei der Salzlagerbildung vorliegen; vielmehr ist sogar 83° etwas zu hoch gegriffen; dies ist die Temperatur, bei der Kainit sich bei Anwesenheit von Steinsalz spaltet unter Bildung einer Mischung von Kieserit und Chlorkalium (mit Ausscheidung von Langbeinit), welcher Komplex bekanntlich als Hartsalz gefunden wird. Betont muß noch werden, daß die im nachstehenden zu erörternden oberen Existenzgrenzen sich auf Anwesenheit von Steinsalz im Überschuß beziehen, was wohl durchweg den natürlichen Bildungsverhältnissen entspricht, jedoch nicht aus dem Auge zu verlieren ist.

I. Die Untersuchungsmethode.

Die Ermittlung der gesuchten Maximaltemperaturen hätte dilatometrisch erfolgen können, und zwar in der Weise, daß z. B. eine Mischung von Magnesiumsulfatheptahydrat (Reichardtit) und Chlornatrium genommen und die Temperatur der Hexahydratbildung durch die begleitende Ausdehnung be-

[1] Seite 195, 203, 227.

stimmt wurde. Wir zogen es jedoch vor, mit dem im allgemeinen sich rascher einstellenden Tensimeter zu arbeiten. Im erwähnten Fall müssen dann verglichen werden: die Kristallwassertension von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, bei Anwesenheit von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, und die Dampftension der gesättigten Lösung, welche sich bildet beim Anfeuchten einer Mischung von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und ClNa. Damit die Sättigung nicht unnötig Zeit in Anspruch nehme und besonders damit nicht irgendein Salz durch Bildung der Lösung zum Verschwinden kommt, wurde statt mit Wasser mit der schon bei 25° gesättigten Lösung[1] angefeuchtet und, indem verschiedene Lösungen möglich sind, welche Sättigung an den genannten Salzen aufweisen, ist diejenige zu wählen, welche die kleinste Tension aufweist, denn in Berührung damit wird die Umwandlung von Hepta- in Hexahydrat sich bei der höchsten Temperatur vollziehen, welche eben gesucht wird. Diese Lösung ist diejenige, welche durch Anfeuchten der betreffenden Substanz, gemischt mit Chlornatrium ohne weiteres entsteht; sie läßt sich auf Grund des Kristallisationsgangs wählen, da beim Auskristallisieren die Tension abnimmt oder im Grenzfall konstant bleibt, und so zeigt eine spätere Überlegung, daß die fragliche Lösung, die früher mit *I* bezeichnete, gleichzeitig an Astrakanit gesättigt ist und folgende Zusammensetzung aufweist:

$$1000H_2O52NaCl\ 7MgCl_234MgSO_4.$$

Es ist deshalb gut, von vornherein der Mischung von Chlornatrium und Magnesiumsulfat eine kleine Menge Astrakanit beizugeben, um Übersättigung daran auszuschließen und die Mengenverhältnisse zu wählen, in denen die betreffenden Salze in Lösung gehen:

$$48MgSO_4 \cdot 7H_2O + 66NaCl + 692H_2O$$
$$= 7MgNa_2(SO_4)_24H_2O + 1000H_2O52NaCl7MgCl_234MgSO_4.$$

Etwa 5 bis 6 g von der fein zerriebenen Salzmischung wurden dann mit $0^{ccm}_{\cdot}5$ der Lösung angefeuchtet; die andere Tensimeterkugel enthielt die beiden Salzformen, hier Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat etwa in molekularem Verhältnis; die Füllflüssigkeit war Paraffinöl und es wurde immer in zwei Parallelversuchen gearbeitet.

II. Die speziellen Ergebnisse.

A. Die obere Grenze der Reichhardtitbildung bei 31°.

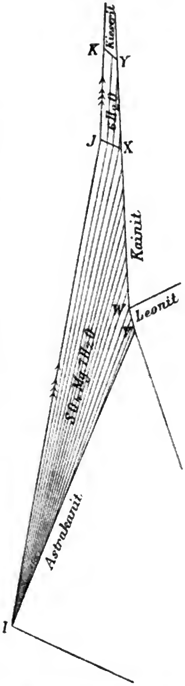
Die beigegebene Abbildung des Reichhardtitfeldes *IJXWV* in Fig. 21 und der Lauf der darauf angegebenen Kristallisationswege zeigt, daß die kleinste Tension in *I* besteht, und es sich also um die an Magnesiumsulfat, Chlornatrium

[1] Seite 225.

und Astrakanit gesättigte Lösung *I* handelt, die schon oben angegeben wurde. Dementsprechend wurde mit diesen Salzen (in etwa gleichmolekularen Mengen)[1] gearbeitet. Die beiden Tensimeter zeigten bei 30°,5 einen Überdruck von bzw. 3.4 und 3 mm Öl seitens der Lösung, bei 31°,5 bzw. 2.4 und 4.7 im umgekehrten Sinne. Die gesuchte Temperatur liegt also bei 31°.

Es sei bemerkt, daß diese Temperatur schon früher bestimmt wurde. Sie ist nämlich identisch mit der vor mehreren Jahren dilatometrisch bestimmten Umwandlungstemperatur in der Mischung von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und NaCl, welche Umwandlung damals als doppelte Zersetzung betrachtet wurde[2].

Fig. 21.



B. Die obere Grenze der Magnesiumsulfathexahydratbildung bei 35°,5.

Die Fig. 21 gibt von 31° ab ein ungefähres Bild des Magnesiumsulfathexahydratfeldes, das dann an Stelle desjenigen für Reichardtit getreten ist, und auch der Kristallisationsgang ist wesentlich unverändert geblieben, so daß wiederum in *I* das Hexahydrat unter Bildung von Kieserit ganz zum Verschwinden kommt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Astrakanit also. Dementsprechend wurde eine (etwa molekulare) Mischung von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und NaCl, dazu etwas ($^1/_2$ Molekül) Astrakanit genommen. Die andere Tensimeterkugel enthielt die Mischung von Hexahydrat und Kieserit. Da die Tensionseinstellung sich in dieser Mischung langsam vollzieht, wurde ein Präparat genommen, das schon mehrmals zu ähnlichen Versuchen gedient hatte, was bekanntlich die Einstellung beschleunigt. Dennoch zeigte sich nur in einem der beiden Tensimeter, deren Angaben übrigens einander nicht widersprachen, eine genügend schnelle Einstellung, und so haben wir uns, um unnötigen Zeitverlust zu vermeiden, auf dessen alleinige Angaben be-

[1] Erst in den späteren, durch die höhere Temperatur schwieriger liegenden Fällen wurden die Mengenverhältnisse entsprechend der Vorschrift auf S. 232 gewählt.

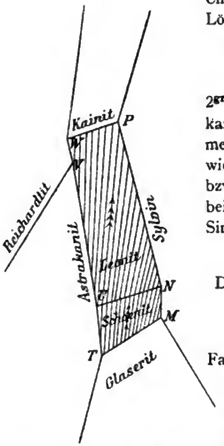
[2] van't Hoff und van Deventer, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 175.

schränkt. Bei 37° war ein Überdruck seitens des trocknen Gemisches von $8^{mm}_{\cdot}3$ Öl, bei 36° von $2^{mm}_{\cdot}4$; bei 35° dagegen von $3^{mm}_{\cdot}1$ im entgegengesetzten Sinne. Die gesuchte Temperatur liegt also bei 35°,5.

C. Die obere Grenze der Schönitbildung bei 26°.

Die beigegebene Abbildung des Schönitfeldes *TMNU* in Fig. 22 und der Lauf der darauf angegebenen Kristallisationswege weist an, daß die kleinste Tension bei *T* besteht und also mit der an Schönit, Chlornatrium, Astrakanit und Glaserit gesättigten Lösung zu arbeiten ist, mit der Zusammensetzung:

Fig. 22.



$$1000H_2O\,55NaCl\,21KCl\,16^1/_2MgCl_2\,18^1/_2MgSO_4.$$

Zur Anwendung gelangten 5 bis 6 g einer aus 2^{gr} NaCl, 6^{gr} Schönit, 9^{gr} Glaserit und 5^{gr} Astrakanit bestehenden Mischung. Die zweite Tensimeterkugel enthielt Schönit und Leonit. Bei 25°,5 wiesen die zwei Tensimeter einen Überdruck von bzw. $0^{mm}_{\cdot}5$ und $1^{mm}_{\cdot}8$ Öl seitens der Lösung auf, bei 26°,5 von $3^{mm}_{\cdot}2$ bzw. $2^{mm}_{\cdot}7$ im entgegengesetzten Sinne. Die gesuchte Temperatur liegt also unweit 26°.

D. Die obere Grenze der Leonitbildung bei 61°,5.

Die oben angegebene Fig. 20 kann auch in diesem Falle dienen, unter Berücksichtigung, daß von 26° an das Schönitfeld durch Ausdehnung des Leonitfeldes *UNPWV* zum Fortfall gekommen ist. Der Lauf der Kristallisationswege weist dann an, daß Leonit bei Anwesenheit von Chlornatrium in *T* verschwinden wird, bei gleichzeitiger Sättigung an Astrakanit und Glaserit, unter Bildung des schon von 37° an existenzfähigen Langbeinits $(SO_4)_3Mg_2K_2$. Des weiteren sind jedoch mehrere Faktoren zu berücksichtigen, die hier eingreifen.

Zunächst ist, bevor die Existenz des Leonits bei *T* zum Abschluß kommt, der Astrakanit dort schon in Loeweit verwandelt, wie ein Tensimeterversuch bewies, der anzeigte, daß von 56°,5 an die Tension der trocknen Mischung von Astrakanit und Loeweit diejenige der gesättigten *T*-Lösung zu überschreiten

anfängt. Zweitens ist der Leonit imstande, eine wesentliche Menge Natrium isomorph aufzunehmen[1]. Die für die *T*-Lösung bestimmte Tensimeterkugel wurde also mit 5 bis 6 g einer Mischung von 6^{gr} dieses natriumhaltigen Leonits $Mg(1.52K0.48Na)(SO_4)_2 4H_2O$, 3^{gr} Loeweit, 3^{gr} NaCl und 2^{gr} Glaserit von der Zusammensetzung $K_4Na_2(SO_4)_3$ beschickt und diese mit der *T*-Lösung angefeuchtet.

Auch bei der Darstellung der trocknen Mischung war zu berücksichtigen, daß es sich hier nicht, wie in den vorigen Fällen, einfach um die Maximaltension bei Anwesenheit zweiter Hydrate handelt. Die Spaltung ,welche bei der Entwässerung des Leonits unter Langbeinitbildung vor sich geht, ist eine verwickelte, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$10(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O + (SO_4)_4Na_4Mg_2 \cdot 5H_2O$$
$$= 6(SO_4)_3Mg_2K_2 + 2(SO_4)_3K_4Na_2 + 45H_2O.$$

Das trockne Gemisch wurde deshalb aus $4^{gr}.8$ natriumhaltigem Leonit, 2^{gr} Loeweit, 2^{gr} Langbeinit und 2^{gr} Glaserit hergestellt.

Wie zu erwarten, waren die Einstellungen überaus langsame und vollkommene Gleichheit bei beiden Tensimetern kaum zu erzielen. Dennoch ließ sich die gesuchte Temperatur auf $61^{\circ}.5$ feststellen, indem die beiden Tensimeter bei 61° auf Überdruck seitens der Lösung hinwiesen (von 18^{mm} bzw. 11^{mm} Öl); bei $62^{\circ}.2$ war die Anweisung umgekehrt in beiden (3 bzw. 11^{mm}). Bei $61^{\circ}.5$ schließlich zeigte das eine einen kleinen Überdruck von 2^{mm} seitens der Lösung, das andere 5^{mm} in umgekehrtem Sinne.

E. Die obere Existenzgrenze des Kainits bei 83°.

Wie schon früher[2] erwähnt, zerfällt der Kainit bei 85° in Chlorkalium und Kieserit, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Langbeinit. Diese Temperatur liegt so hoch, daß unsere oben für die vorangehenden Bestimmungen benutzten Daten für 25° sich wohl kaum zur Anwendung empfehlen. Es kam hinzu, daß die Handhabung der Tensimeter bei diesen Temperaturen eine weniger leichte wird, und so wurde auf das Dilatometer zurückgegriffen und in empirischer Weise verfahren.

Die Füllung geschah mit 15^{gr} eines künstlichen und analysierten Kainits, 2^{gr} Langbeinit, 2^{gr} Chlornatrium und 2^{gr} der Mischung von Kaliumchlorid und Kieserit, wie sie durch Entwässerung von Kainit bei etwa 125° erhalten werden kann. Bei 100° fand ein Ansteigen des Niveaus um 73^{mm} in zehn Stunden statt;

[1] Seite 222.

[2] Meyerhoffer, Zeitschr. f. anorg. Chemie. **34**, 145.

bei 80° ein Fallen um 7^{mm} in zwei Tagen; bei 85° Anstieg um 9^{mm} in vier Tagen und bei 83° Konstanz während vier Tage. Die gesuchte Temperatur dürfte also von 83° wenig entfernt sein.

III. Zusammenstellung und graphische Darstellung der Ergebnisse.

Wir wollen nunmehr die verschiedenen Daten, welche in bezug auf die oberen Existenzgrenzen der Salzmineralien erhalten sind, zusammenstellen und noch zwei früher gefundene Daten hinzufügen, nämlich die obere Existenzgrenze von Glaubersalz bei 18°[1] und diejenige von Astrakanit bei 59°[2]. Wir geben dabei nebeneinander die Temperaturen an, welche sich auf An- und Abwesenheit von Chlornatrium beziehen:

Obere Existenzgrenzen.

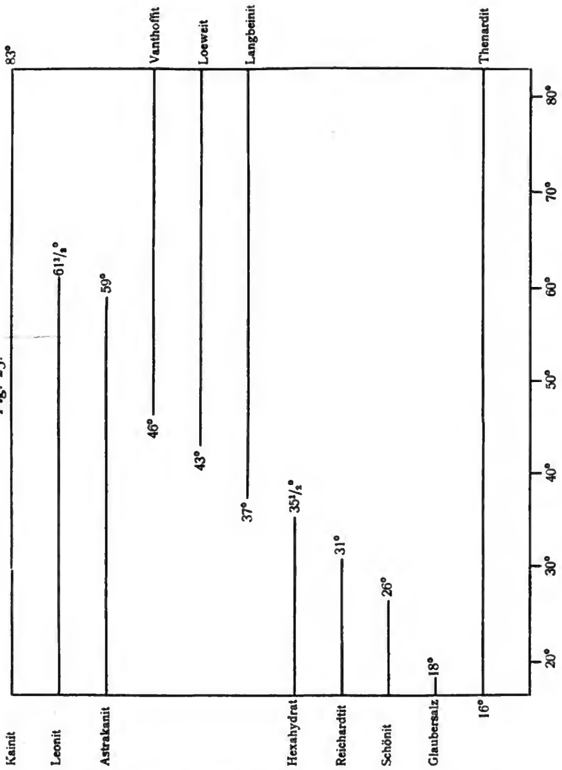
Mineral	Mit NaCl	Ohne NaCl	Produkt
Glaubersalz $SO_4Na_2 \cdot 10H_2O$	18°	$32^1/_2$° [3]	Thenardit SO_4Na_2
Schönit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$	26	$47^1/_2$ [4]	Leonit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$
Reichardtit $SO_4Mg \cdot 7H_2O$	31	48 [5]	Hexahydrat $SO_4Mg \cdot 6H_2O$
Hexahydrat $SO_4Mg \cdot 6H_2O$	$35^1/_2$	$67^1/_2$ [6]	Kieserit $SO_4Mg \cdot H_2O$
Astrakanit $(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O$	59	71 [7]	Loeweit $(SO_4)_4Mg_2Na_4 \cdot 5H_2O$
Leonit $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$	$61^1/_2$	89	Langbeinit $(SO_4)_3Mg_2K_2$
Kainit $SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O$	83	85 [8]	Hartsalz $SO_4Mg \cdot H_2O$, KCl

Wir stellen diese Ergebnisse mit denjenigen für die unteren Bildungsgrenzen in der Fig. 23 graphisch zusammen und bemerken, daß wohl die Bildungstemperatur des Thenardits mit angeführt werden kann, welche der Umwandlung des Glaubersalzes bei Anwesenheit von Chlornatrium, Glaserit und Astrakanit entspricht. Dieselbe[9] liegt bei Anwesenheit von Chlornatrium und Glaserit bei 16°,3, dürfte bei Mitanwesenheit von Astrakanit bis auf unweit 16° sinken. Zwischen 16° und 25° liegt dann höchstwahrscheinlich noch die bis jetzt nicht bestimmte untere Bildungsgrenze von Kieserit.

---

[1] Seite 66.
[2] Seite 230.
[3] Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**. 465.
[4] Seite 82.
[5] van der Heide, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 426.
[6] Seite 177.
[7] Seite 199
[8] Seite 192.
[9] Meyerhoffer, Saunders, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 467.

Fig. 23.



Durch diese Bestimmungen steht nunmehr, wenigstens für Temperaturen zwischen 25° und 83°, fest, mit welchen Salzmineralien der untersuchten Gruppe man zu tun hat.

XXXIII. Das Auftreten der Kalksalze Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25°.

Bei 25° treten in den Salzlagerungen als Kalksalze wesentlich Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit auf. Der hydratische Gips ist nach einer früheren Arbeit[1] bei 25° bereits ausgeschlossen, während Polyhalit auch schon unterhalb dieser Temperatur entsteht[2].

Die vorliegende Arbeit erzielt Kenntnis der Umstände, welche die Bildung der oben erwähnten Kalksalze bei 25° beherrschen. Es handelt sich dabei wesentlich um Zusammenstellung und Kontrolle von schon früher gemachten Beobachtungen.

Übersichtlichkeitshalber seien zunächst die Resultate mitgeteilt unter Ausschluß des Polyhalits. Wir legen dabei die Löslichkeitsbestimmungen zugrunde, die nunmehr für 25° festgestellt und durch die beistehende Fig. 24 wiedergegeben sind. Wegen der geringen Löslichkeit der in Frage kommenden Kalksalze werden diese Bestimmungen nicht wesentlich geändert, und kommt es nur auf jeweilige Feststellung der Form an, in der sich das Kalzium aus einer gegebenen Lösung abscheidet.

I. Das Zusammentreffen der drei Kalziumverbindungen Anhydrit, Glauberit und Syngenit.

Von den an Chlornatrium gesättigten Lösungen, in Berührung mit denen die drei obenerwähnten Kalksalze existenzfähig sind und aus denen sich dieselben also abscheiden können, ist bei einer früheren Gelegenheit schon eine bestimmt worden[3]. Es ist die, welche kein Magnesium enthält und folgende Zusammensetzung besitzt:

$$1000H_2O50Na_2Cl_26K_2Cl_24Na_2SO_40.4CaSO_4.$$

Diese Lösung bildet das erste Glied einer Reihe von anderen, die sich zu

[1] Seite 183 und Zeitschrift für physikalische Chemie **45**, 257.

[2] E. E. Basch, Inaugural-Dissertation, Berlin 1901. Die vereinzelt angetroffenen Vorkommen Krugit, Tachhydrit und Mamanit werden einer späteren Untersuchung vorbehalten.

[3] Seite 149.

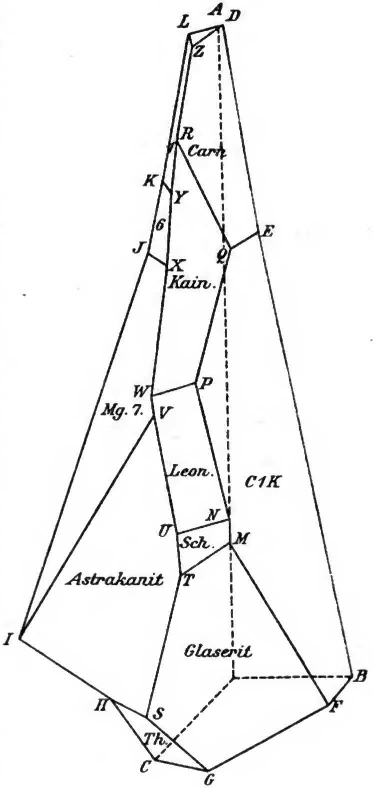
den Kalksalzen ähnlich verhalten, aber ansteigenden Magnesiumgehalt aufweisen, bis durch eine neue Sättigung der Abschluß erreicht wird. Die Zusammensetzung dieser Endlösung wurde schon früher von Wilson ermittelt, doch noch nicht veröffentlicht.

Bei den vielen diesbezüglichen Möglichkeiten mußten bei der betreffenden Ermittlung in erster Linie etwaige Andeutungen hinzugezogen werden. Wir haben dieselben der Theorie der Lösungen entlehnt. Daraus ergibt sich, allerdings für so konzentrierte Lösungen wie hier vorliegen, nur in sehr roher Annäherung, daß wenn Sättigung an einem Salze vorliegt, Konstanz dessen Ionenprodukts angenommen werden kann. So bietet, bei respektiver Sättigung an Anhydrit ($CaSO_4$), Glauberit ($CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$), Syngenit ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$), folgende annähernde Konstanz einen Anhaltspunkt:

$$Ca \cdot SO_4 = K_1$$
$$Ca \cdot SO_4^2 \cdot Na^2 = K_2$$
$$Ca \cdot SO_4^2 \cdot K^2 = K_3;$$

die Ionenkonzentrationen sind durch die entsprechenden Atomsymbole dargestellt.

Fig. 24.



Hieraus geht unmittelbar hervor, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glauberit und Syngenit ein annähernd konstantes Verhältnis zwischen Natrium und Kalium zu erwarten ist, das sich aus der obigen Bestimmung ergibt als:

$$Na : K = 54 : 6 = 9 : 1.$$

Anderseits wurden schon früher[1] von Chiaraviglio zwei an Magnesiumsulfat und Chlornatrium gesättigte Lösungen ermittelt, die mit Glauberit und Anhydrit bzw. Gips[2] im Gleichgewicht waren:

$$1000H_2O\,14.5Na_2Cl_2\,37MgCl_2\,20MgSO_4$$
$$1000H_2O\,13Na_2Cl_2\,36.5MgCl_2\,19.5MgSO_4\,5K_2Cl_2.$$

Zwischen beiden liegt schon das zu erwartende Verhältnis von Natrium zu Kalium bei Mitauftreten von Syngenit, und so wurde eine Lösung, die ungefähr der Erwartung entspricht:

$$1000H_2O\,14Na_2Cl_2\,37MgCl_2\,20MgSO_4\,1K_2Cl_2,$$

mit Chlornatrium, Magnesiumsulfat und den drei Kalksalzen bei 25° gerührt. Nach 150 Stunden und konstanter Einstellung des spezifischen Gewichts ($d_4^{25} = 1.3008$) ergab die Analyse:

$$1000H_2O\,14Na_2Cl_2\,35.9MgCl_2\,20.6MgSO_4\,4.7K_2Cl_2\,0.8CaSO_4;$$

nur der Kaliumgehalt hatte sich also geändert, blieb jedoch bei weiterem 150 stündigem Rühren nach frischem Zusatz der Bodenkörper konstant (anfangs 1.4 Prozent, später 1.33 Prozent). Offenbar ist hier die von Chiaraviglio untersuchte Lösung entstanden (deren Konstanz damals der Mitanwesenheit von Astrakanit statt Syngenit zugeschrieben wurde). Wir haben uns davon überzeugt, daß die betreffende Lösung bei 25° die drei Kalksalze und Magnesiumsulfat ungeändert läßt (jedoch Astrakanit auflöst) und stellen deshalb das obige Analysenresultat mit Chiaraviglios Befund zusammen, um daraus das Mittel zu nehmen:

H_2O	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$
1000	14	4.7	35.9	20.6	0.8
1000	12.5	5.2	35.6	19.2	
1000	13.8	4.5	37.2	20	
1000	13.5	5	36	20	0.8

[1] Seite 114.

[2] In der ganzen Untersuchung ist Gips statt Anhydrit genommen, weil die Einstellung dadurch beschleunigt wird (besonders bei Anwendung derjenigen Form, welche durch Behandeln des Handelsalabastergipses mit großem Wasserüberschuß erhalten wird). Das Endresultat dürfte anderseits von dieser Abänderung kaum beeinflußt werden.

Wir wollen schließlich die beiden für das gemeinschaftliche Auftreten der drei Kalksalze erhaltenen Daten zusammenstellen:

a) Drei Kalksalze und Chlornatrium:

$$1000H_2O 50Na_2Cl_2 6K_2Cl_2 4Na_2SO_4 0.4CaSO_4 .$$

b) Drei Kalksalze, Chlornatrium und Magnesiumsulfat:

$$1000H_2O 13.5Na_2Cl_2 5K_2Cl_2 36MgCl_2 20MgSO_4 0.8CaSO_4 .$$

II. Zusammentreffen von Glauberit und Anhydrit.

Die nunmehr vorliegenden Bestimmungen erlauben einen vollständigen Überblick über diejenigen Lösungen, aus denen sich sowohl Glauberit als Anhydrit abscheiden kann, unter Hinzuziehung von zwei früheren Daten[1], die wir hier zusammenstellen, um dieselben später graphisch eintragen zu können:

c) Glauberit, Anhydrit und Chlornatrium:

$$1000H_2O 54Na_2Cl_2 3Na_2SO_4 0.3CaSO_4 .$$

d) Glauberit, Anhydrit, Chlornatrium und Magnesiumsulfat:

$$1000H_2O 14.5Na_2Cl_2 37MgCl_2 20MgSO_4 .$$

III. Zusammentreffen von Glauberit und Syngenit.

Von den Lösungen, in denen Glauberit und Syngenit zusammentreffen können, ist schon eine ganze Reihe bestimmt als diejenigen, welche mit den drei Kalksalzen in Gleichgewicht sind.

Dann liegt noch eine frühere Bestimmung vor[2] für die Lösung, in der, bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium und Natriumsulfat, Glauberit und Syngenit nebeneinander vorhanden sein können; dieselbe hat folgende Zusammensetzung und ist fast kalkfrei:

$$1000H_2O\ 47Na_2Cl_2\ 5.5K_2Cl_2\ 14Na_2SO_4\ 0CaSO_4 .$$

Eine weitere und eine annähernde Bestimmung genügten zur vollständigen Orientierung.

Letztere bezog sich auf die Grenze IV Fig. 24 zwischen Magnesiumsulfat und Astrakanit, in deren unmittelbarer Nähe sich die drei Kalksalze treffen.

---

[1] Seite 114.

[2] Seite 153.

Unter Annahme, daß Natrium und Kalium sich auf dieser Grenze noch verhalten wie bei Anwesenheit von Anhydrit, Glauberit und Syngenit in b (Figur 1 Tafel 6), also wie 13.5 : 5, ist der wahrscheinliche Wert:

$$1000H_2O14.5Na_2Cl_25.5K_2Cl_232.5MgCl_223MgSO_4.$$

Diese Lösung ist zum Ausgang gewählt und bei 25° mit Chlornatrium, Astrakanit, Magnesiumsulfat, Glauberit und Syngenit gerührt. Nach 260 Stunden zeigte die Analyse 1.3 Prozent Kalium und 5.73 Prozent Magnesium, was von der Erwartung nur unwesentlich abweicht.

Schließlich deutete die Theorie der verdünnten Lösungen noch an, daß auf der Grenze *HS* (Fig. 24) zwischen Astrakanit und Natriumsulfat ebenfalls Glauberit und Syngenit zusammentreffen, und ein qualitativer Vorversuch bestätigte diese Vermutung, indem an den beiden Endpunkten dieser Grenze die gegenseitige Verwandlung der beiden Kalksalze in entgegengesetztem Sinne verlief. Dabei zeigte sich ebenfalls, daß die eine Endlösung S, in der Glaserit auftritt, mit der Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ 26Na_2Cl_2\ 8K_2Cl_2\ 16MgSO_4\ 22Na_2SO_4,$$

den Glauberit nur sehr langsam in Syngenit verwandelt, und also von der gesuchten Lösung nicht weit entfernt sein kann. Diese Lösung S wurde deshalb zum Ausgang gewählt und 160 Stunden, bis zur konstanten Einstellung des spezifischen Gewichts (das von $d_4^{25} = 1.2904$ bis 1.291 anstieg) bei 25° mit den beiden Kalksalzen, Chlornatrium, Astrakanit und Natriumsulfat gerührt. Die Analyse ergab dann:

$$1000H_2O25Na_2Cl_28.5K_2Cl_216.5MgCl_222Na_2SO_4.$$

Stellen wir auch hier zum Schluß die Resultate zusammen:

e) Glauberit, Syngenit, Chlornatrium und Natriumsulfat:

$$1000H_2O47Na_2Cl_25.5K_2Cl_214Na_2SO_4OCaSO_4.$$

f) Glauberit, Syngenit, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Astrakanit:

$$1000H_2O14.5Na_2Cl_25.5K_2Cl_232.5MgCl_223MgSO_4.$$

g) Glauberit, Syngenit, Chlornatrium, Natriumsulfat und Astrakanit:

$$1000H_2O25Na_2Cl_28.5K_2Cl_216.5MgCl_222Na_2SO_4.$$

IV. Zusammentreffen von Syngenit und Anhydrit.

Auch diese dritte Gruppe von Grenzlösungen stößt mit den beiden vorangehenden in denjenigen zusammen, welche mit den drei Kalksalzen im Gleichgewicht sind. Des weiteren lag schon eine Bestimmung[1] vor, welche sich bezog

[1] Seite 151.

auf gleichzeitige Anwesenheit von Syngenit und Gips bei Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium:

$$1000H_2O\,46Na_2Cl_2\,19.3K_2Cl_2\,0.2K_2SO_4\,0.7CaSO_4.$$

Durch zwei weitere Bestimmungen ist nunmehr der Einblick vervollständigt.

Einerseits handelt es sich um die Grenze zwischen Kainit und Magnesiumsulfat *WX* in Fig. 24. Diesbezüglich zeigte ein Vorversuch, daß in *W* Syngenit aus Gips entsteht, in *X* umgekehrt; daneben lag noch seitens Wilsons eine Bestimmung vor, die sich auf die Gips-Syngenitgrenze bezog mit dem Resultat ($d_4^{25} = 1.303$):

$$1000H_2O\,9.1Na_2Cl_2\,6.5K_2Cl_2\,51.8MgCl_2\,16.8MgSO_2\,0.8CaSO_4.$$

Diese Bestimmung war jedoch zu einer Zeit gemacht, als noch das Auftreten von Kainit bei 25° sich nicht gezeigt hatte. Zur Kontrolle wurde also diese Lösung mit den beiden Kalksalzen, Chlornatrium, Kainit und Magnesiumsulfat bei 25° gerührt. Der Chlorgehalt änderte sich kaum (17.6 auf 17.3 Prozent), und die Zusammensetzung zeigte sich nach 169 Stunden:

$$1000H_2O\,6.5Na_2Cl_2\,6K_2Cl_2\,54MgCl_2\,16.5MgSO_4,$$

während auf der Kainit-Magnesiumsulfatgrenze dem obigen Chlorgehalt folgende Zusammensetzung entsprechen würde:

$$1000H_2O\,7Na_2Cl_2\,6.5K_2Cl_2\,52MgCl_2\,17.5MgSO_4.$$

Die zweite Bestimmung bezog sich auf die Kainit-Chlorkaliumgrenze *PQ* in Fig. 24. Auch hier zeigte ein Vorversuch, daß die Lösung *P* Gips in Syngenit verwandelt, während *Q* das umgekehrte tut. Nun lag auch diesbezüglich eine Bestimmung von Wilson vor mit dem Resultat:

$$1000H_2O\,4Na_2Cl_2\,7K_2Cl_2\,58MgCl_2\,12MgSO_4\,0.8CaSO_4,$$

der dieselbe Unsicherheit wie oben wegen des Kainits anhaftete. Eine derartige Lösung ist also mit den beiden Kalksalzen, Chlornatrium, Chlorkalium und Kainit bei 25° gerührt bis zur Chlorkonstanz (400 Stunden). Der Chlorgehalt stieg hierbei von 18.5 auf 19.8 Prozent an, was auf der Kainit-Chlorkaliumgrenze folgender Zusammensetzung entspricht:

$$1000H_2O\,4.5Na_2Cl_2\,7K_2Cl_2\,62.5MgCl_2\,7.5MgSO_4.$$

Auch diese Daten seien zusammengestellt:

h) Syngenit, Anhydrit, Chlornatrium und Chlorkalium:

$1000H_2O\ 46Na_2Cl_2\ 19.5K_2Cl_2\ 0.7CaSO_4$.

i) Syngenit, Anhydrit, Chlornatrium, Chlorkalium und Kainit:

$1000H_2O\ 4.5Na_2Cl_2\ 7K_2Cl_2\ 62.5MgCl\ 7.5MgSO_4\ 0.8CaSO_4$;

j) Syngenit, Anhydrit, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Kainit:

$1000H_2O\ 7Na_2Cl_2\ 6.5K_2Cl_2\ 52MgCl_2\ 17.5MgSO_4\ 0.8CaSO_4$.

V. Zusammenstellung und graphische Darstellung der Resultate.

Die oben angegebenen Resultate seien nunmehr tabellarisch zusammengestellt:

Bodenkörper: ClNa und	Auf $1000H_2O$ in Mol. Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
I. Drei Kalksalze						
a) ohne weiteres	50	6			4	0.4
b) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	13.5	5	36	20		0.8
II. Glauberit, Anhydrit						
c) ohne weiteres	54				3	0.25
d) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	14.5		37	20		
III. Glauberit, Syngenit						
e) Na_2SO_4	47	5.5			14	0
f) Astr., $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	14.5	5.5	32.5	23		
g) Astrakanit, Na_2SO_4	25	8.5	16.5		22	
IV. Syngenit, Anhydrit						
h) KCl	46	19.5				0.7
i) Kainit, ClK	4.5	7	62.5	7.5		0.8
j) Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	7	6.5	52	17.5		0.8

In der Fig. 1 Tafel 6 sind diese Daten eingetragen und die entsprechenden Punkte geeignet durch Linien verbunden. In dieser Weise entstehen räumliche Figuren, welche die Lösungen umfassen, aus denen sich die respektiven Kalksalze abscheiden können und in der gemeinschaftlichen Achse *ab* zusammenstoßen:

Anhydrit . . . . *jihBDLdb*
Glauberit . . . . *fgeCIdb*
Syngenit . . . . *fgeGhij*

Es sei noch bemerkt, daß, während die Linie *hi* z. B. den Lösungen, in denen Anhydrit neben Syngenit auftreten kann, entspricht, und rechts von dieser Grenze Anhydrit auftritt, theoretisch auch noch bei anderem Kalkgehalt der Lösung hier Syngenit auftreten könne, und die Grenzlinie sich zu einer Zone ausbildet. Ein Versuch zur Bestimmung der Breite dieser Zone unter Ermittlung der Lösungen auf *Fh*, welche Syngenit aus Gips bilden, ergab jedoch, daß die Zone eine so schmale ist, daß sie sich für unsere Beobachtungen als Linie zeigt[1].

In der Fig. 24 ist die Zusammensetzung des Meereswassers bei anfangender Chlornatrium- und bei anfangender Magnesiumsulfatabscheidung durch ⊙ angegeben.

VI. Auftreten von Polyhalit.

Der Polyhalit wurde schon eingehend von Basch[2] untersucht. Derselbe fand, daß dies Tripelsalz $Ca_2MgK_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ sich schon bei 25° aus Syngenit, Gips und Magnesiumsulfat bildet. Allerdings war das Existenzgebiet ein sehr kleines und durch folgende Grenzlösungen eingeschränkt:

Bodenkörper: Polyhalit und	Auf $1000H_2O$ in Mol. K_2SO_4	$MgSO_4$
Gips, Syngenit	3.5	56.7
Gips, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3.6	55.7
Syngenit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	5.1	58.1

Damit ist die Lage und auch annähernd die Ausdehnung des Polyhalitgebiets in den komplizierten Verhältnissen, die bei natürlicher Salzbildung vorliegen, wenigstens für 25° gegeben.

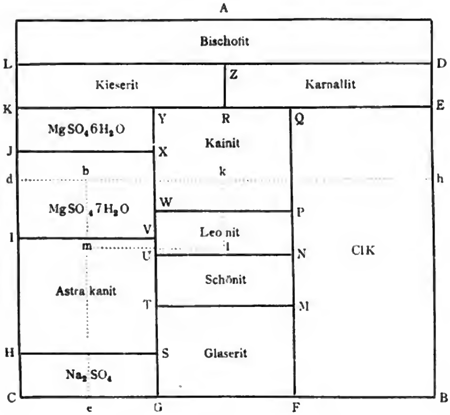
Die Mitanwesenheit des Chlornatriums kann nur die unter Wasserabspaltung erfolgende Bildung von Polyhalit begünstigt haben, und überall, wo nach der Fig. 1 Tafel 6 Anhydrit, Syngenit und Magnesiumsulfat zusammentreffen, muß Polyhalitbildung erfolgen können. Dies ist auf der Linie *bj* der Fall; um dieselbe als Achse entwickelt sich also ein Gebiet für das betreffende Mineral, das jedoch nach den obigen Versuchen keine große Ausdehnung haben kann. Jedenfalls greift dasselbe bei *j* etwas über das Kainitfeld hinüber, und da *bj* an der unmittelbaren Grenze des Astrakanit- und Leonitfeldes liegt, greift der Polyhalit auch wohl dort hinüber. Die graphische Darstellung der so erhaltenen Ergebnisse gestaltet sich sehr einfach unter Anwendung der rechtwinkligen Wiedergabe, wie Fig. 25 sie bringt.

---

[1] Eine Mischung, die aus 19 Teilen der Lösung *B* und 1 der Lösung *F* zusammengesetzt ist, verwandelt noch den Gips in Syngenit.

[2] Siehe S. 229.

Fig. 25.



Anhydrit	. . . . .	Adh
Glauberit	. . . . .	Cdbe
Syngenit	. . . . .	Bemlkh
Polyhalit	. . . . .	mbkl

Es sei schließlich bemerkt, daß durch diese Arbeit der Einblick in die Bildung der bekannten Regionen im wesentlichen geklärt ist. Schon in einer früheren Abhandlung wurde darauf hingewiesen, daß die bei der Zusammensetzung des Meereswassers zuerst zu erwartende Kalkform der Gips ist[1]. Aus der Figur 1 Tafel 6 ist dasselbe ebenfalls ersichtlich, indem bei Verbindung[2] der beiden Punkte ⊝:

$$1000H_2O49Na_2Cl_21K_2Cl_27.5MgCl_23.5MgSO_4 \text{ (ClNa-Ausscheidung)}$$
$$1000H_2O10Na_2Cl_26K_2Cl_241MgCl_220MgSO_4 \text{ (}MgSO_4\text{-Ausscheidung)}$$

die ersten Stadien der Meereswassereinengung durchlaufen werden und diese Linie sich ganz im Gebiet des Gipses befindet. Seitdem hat sich aber ergeben, daß schon bei 25⁰ bei Sättigung an Chlornatrium und Anwesenheit der anderen

[1] Seite 19 ff.

[2] Verlängert geht diese Linie durch *O*.

Meeresbestandteile Gips sich als Anhydrit abscheidet; dies entspricht also der sogenannten Anhydritregion[1]. Wie dann ebenfalls aus der Figur 1 Tafel 6 hervorgeht, liegt der Endpunkt der Steinsalzausscheidung in unmittelbarer Nähe der Linie *bj*, also im Polyhalitgebiet, was dem Auftreten der sogenannten Polyhalitregion entsprechen dürfte.

Da die weitere Einengung schließlich (unter Ausscheidung von Steinsalz, Kainit, Kieserit und Karnallit) zum Kristallisationsendpunkt *Z* führt, wird das Polyhalitgebiet wiederum verlassen und dasjenige des Anhydrits betreten. Dies stimmt mit der Tatsache, daß in der Karnallitregion wiederum Kalzium als wohlausgebildete Anhydritkristalle auftritt. Neulich fand auch Herr Precht, wie er mir schriftlich mitteilte, zum ersten Male Anhydrit in der Kieseritregion. Eine der untersuchten Proben enthielt 20 Prozent Karnallit, 57 Prozent Anhydrit, 18 Prozent Kieserit.

Was schließlich Tachhydrit betrifft $Mg_2Cl_6Ca \cdot 12H_2O$, Produkt einer direkten Einengung kann derselbe nicht sein, da dessen Existenzgebiet in der Ebene *DAOB* Fig. 1 Tafel 6 liegt und bei Einengung nicht weiter als bis zum Endpunkt *Z* vorgeschritten wird.

[1] Seite 189 ff.

XXXIV. Die Maximaltension der konstanten Lösungen bei 83°.

Die obere Temperaturgrenze, welche zum Abschluß der Untersuchung über die Salzlagerbildung gewählt wurde, war die Temperatur von 83°, bei der das Auftreten von Kainit aufhört. Nach einer früheren Mitteilung[1] sind dann, neben Steinsalz, folgende Vorkommen zu berücksichtigen: Sylvin KCl, Karnallit $MgCl_3K \cdot 6H_2O$, Bischoffit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$, Loeweit $Mg_2Na_4(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$, Vanthoffit $MgNa_6(SO_4)_4$, Thenardit Na_2SO_4, Glaserit $(K, Na)_2SO_4$ und Langbeinit $Mg_2K_2(SO_4)_3$. Das Nebeneinandervorkommen, die Paragenese, dieser Mineralien wird nach vorhergehenden orientierenden Versuchen durch das in Fig. 26 enthaltene Schema zum Ausdruck gebracht.

Die eingehendere Untersuchung der quantitativen Verhältnisse wurde durch Bestimmung der Tension der in obigem Schema angedeuteten konstanten Lösungen A bis Z eingeleitet. Diese Messungen sind verhältnismäßig leicht ausführbar, bieten eine Kontrolle der vermuteten Sachlage und Andeutungen über die Zusammensetzung der Lösungen, während schließlich übersehene Körper sich in dieser Weise am leichtesten anzeigen, wie es bei den entsprechenden Messungen bei 25° der Fall war[2].

I. Die Umrandung des Sättigungsfeldes und der Kristallisationsendpunkt. (Gemeinschaftlich mit Grassi.)

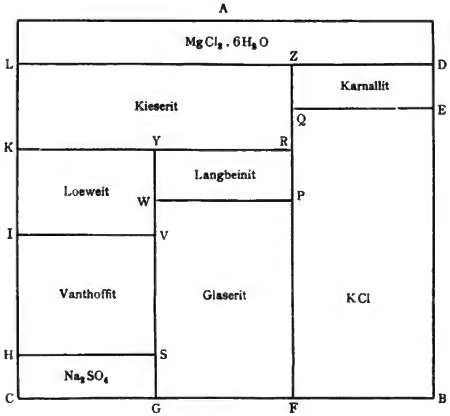
Die Tensionen der Lösungen wurden gegen Phosphorpentoxyd gemessen mit dem Bremer-Froweinschen Tensimeter, Quecksilber als Meßflüssigkeit und die Messung zunächst beschränkt auf die Umrandung des Sättigungsfeldes (A bis L der Fig. 26), Chlornatrium und den Kristallisationsendpunkt Z. Die Salzmischung betrug 5gr und die Mengenverhältnisse wurden auf Grund der bei 25° durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen abgeschätzt, nur wurde von keinem Salze weniger als 0,5gr genommen und von Magnesiumchlorid, falls Sättigung daran verlangt wurde, nicht weniger als 2gr. Angefeuchtet

[1] Seite 231.

[2] Seite 144.

wurde dann diese Mischung mit 0ccm5 einer bei 25° gesättigten Lösung, welche vorher mit den Körpern, an denen Sättigung verlangt wurde, bei 83° gerührt war. In dieser Weise ging die Einstellung der Tension innerhalb 4 bis 6 Stunden also glatt vor sich, was schon andeutete, daß obiges Schema in Fig. 26 den Tatsachen entspricht. Die Luftkorrektur wurde anfangs mit Äther und Kohlensäure durchgeführt, bis sie sich überflüssig zeigte, und jede Bestimmung doppelt

Fig. 26.



gemacht. Die Verhältnisse bei H, I und K wurden besonders sorgfältig verfolgt, weil es sich da um Körper handelt, die bei 25° noch nicht auftreten, und dementsprechend die betreffenden Tensimeter während 40 bis 60 Stunden beobachtet. Für die Reduktion der Quecksilberablesung an Glasskalen auf 0° wurde durch 1.015 dividiert und die Temperatur 83° mit Normalthermometer kontrolliert.

Die Resultate waren folgende:

Sättigung an Chlornatrium und	Druck in Millimetern Hg bei 0° App. I	App. II	Mittel
O.	298.5	298	298.3
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	106	106.4	106.2
B. KCl	272.8	273	272.9
C. Na_2SO_4	297.5	296.5	297
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit	102.2	102.5	102.4
E. KCl, Karnallit	185	186.6	185.8
F. KCl, Glaserit	270.8	271.5	271.2
G. Na_2SO_4, Glaserit	283	283.5	283.3
H. Na_2SO_4, Vanthoffit	292.5	290.8	291.7
I. Loeweit, Vanthoffit	284.2	283.6	283.9
K. Loeweit, Kieserit	265.3	266.3	265.8
L. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit	104.7	104.6	104.7
Z. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit, Karnallit	101.8	102	101.9

II. Die übrigen konstanten Lösungen.
(Gemeinschaftlich mit Denison.)

Die Messungen wurden in derselben Weise wie oben angegeben ausgeführt, ohne Luftkorrektur, und ergaben auch dasselbe Resultat, wie die wiederholte Bestimmung am Kristallisationsendpunkt Z zeigte. Das Gleichgewicht stellte sich wiederum in einigen Stunden ein, nur bei Anwesenheit von Langbeinit waren einige Tage zu dessen Eintreten notwendig.

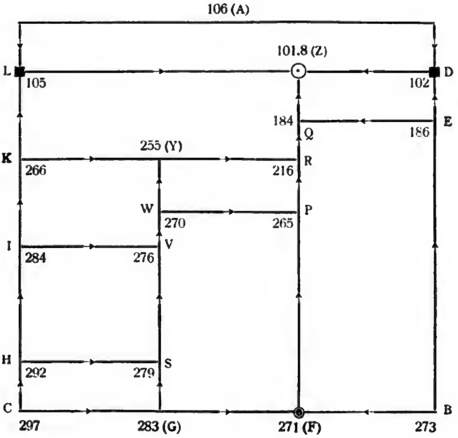
Die Resultate waren folgende:

Sättigung an Chlornatrium und	Druck in Millimetern Hg bei 0° App. I	App. II	Mittel
Z. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit, Karnallit	101.7	101.7	101.7
Q. KCl, Kieserit, Karnallit	183.6	183.6	183.6
R. KCl, Kieserit, Langbeinit	215.2	216.2	215.7
Y. Kieserit, Langbeinit, Loeweit	255.7	254.7	255.2
W. Glaserit, Langbeinit, Loeweit	269.5	269.5	269.5
P. KCl, Glaserit, Langbeinit	264.5	265.5	265
V. Glaserit, Loeweit, Vanthoffit	275.5	275.5	275.5
S. Na_2SO_4, Glaserit, Vanthoffit	279.5	278.5	279

Werden schließlich sämtliche Beobachtungen, auf Millimeter Quecksilber abgerundet, in Fig. 27 eingetragen, so zeigen sich die zu erwartenden Beziehungen übersichtlich durch Pfeile, welche die Richtung der Tensionsabnahme anweisen. Die Eckpunkte (A, B, C) der Figur entsprechen Tensionsmaxima (106, 273, 297), deren Wert nur durch denjenigen für Chlornatrium allein (298) übertroffen wird. Zwischen diesen Eckpunkten zeigen sich drei den Anfang der Kristallisationsbahnen anweisende Minima in D, L und F. Von dort aus nimmt die Tension bis zum Kristallisationsendpunkt Z ab, wo sie

überhaupt den kleinsten Wert hat. Dazu wird durchwegs der Satz bestätigt, daß eine neue Sättigung die Tension vermindert, was sich darin zeigt, daß die vom Rand nach innen gehenden Linien immer mit nach innen weisenden Pfeilen versehen sind. Die Tensionsbestimmungen haben also ohne Ausnahme die in Fig. 26 enthaltenen Vermutungen über die Sättigungsverhältnisse bei 83° bestätigt.

Fig. 27.



XXXV. Die Zusammensetzung der konstanten Lösungen bei 83°.

Die bei 83° möglichen Lösungen von konstanter Zusammensetzung, welche den Kristallisationsgang beherrschen, und deren Tension früher bestimmt wurde[1], sind nunmehr der Zusammensetzung nach untersucht. Die Arbeitsweise entsprach der schon früher beschriebenen: eine Lösung also, die auf Grund vorliegender Daten von der gewünschten Sättigung nicht weit entfernt ist, wurde mit den gepulverten Bodenkörpern bei 83° bis zur Chlorkonstanz gerührt, dann fand ein neuer Zusatz dieser Bodenkörper statt, bis der Chlorgehalt der Lösung, nach Rühren, ungeändert blieb, und nun überzeugte man sich, daß die filtrierte Lösung wohlausgebildete Proben der Bodenkörper ungeändert läßt. Neu hinzugezogen wurde noch die mikroskopische Untersuchung des nach Rühren ungelöst gebliebenen Bodensatzes und, nach Analyse, die Berechnung, welche (bei Bekanntheit der genommenen Mengen sowie der Zusammensetzung von Anfang- und Endlösung) zeigt, ob irgendein Bodenkörper ausgegangen ist.

I. Die an Magnesiumchlorid gesättigten Lösungen.

Vier von den zu untersuchenden Lösungen sind an Magnesiumchlorid gesättigt; daneben, in den respektiven Fällen, an Chlornatrium allein (A), an Chlornatrium und Karnallit (D) oder Kieserit (L), schließlich an allen vier Bestandteilen (Z). Praktisch sind diese Lösungen nicht viel anderes als gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid, da Chlornatrium, Chlorkalium und Magnesiumsulfat darin fast unlöslich sind. Bei Feststellung der Zusammensetzung dieser Lösungen sind deshalb nicht einfach die vier Analysenresultate ohne weiteres als Grundlage genommen, da winzige unvermeidliche Abweichungen dann leicht das Gesamtbild entstellen. Vielmehr ist das Hauptgewicht gelegt auf die einzige für die Kristallisationsverhältnisse in Betracht kommende Lösung im Endpunkt Z (bei gleichzeitiger Sättigung an Magnesiumchlorid, Kieserit, Chlornatrium und Karnallit), um daran, an Hand einer nachher zu erwähnenden Regel, die anderen Lösungen anzuknüpfen.

[1] Seite 248.

Die Z-Lösung wurde erhalten durch mehrtägiges Rühren bei 83° einer gesättigten Magnesiumchloridlösung mit den vier erwähnten Bodenkörpern bis zur Chlorkonstanz. Zu beachten ist hier wie bei den folgenden Bestimmungen, bei denen Kieserit eine Rolle spielt, daß ein durch Entwässern von Bittersalz erhaltenes Monohydrat löslicher ist als Kieserit, und sich die Lösung unter Abgabe von Magnesiumsulfat erst sehr allmählich auf Kieseritsättigung einstellt; viel schneller führt dementsprechend ein natürlicher Kieserit zum Ziel.

Die Analyse ergab:

28.51 Prozent Cl 0.36 Prozent SO_4 0.54 Prozent K 9.65 Prozent Mg

entsprechend:

$$1000H_2O119.1Cl_21.1SO_42K_2117.3Mg0.9Na_2$$

abgerundet:

$$1000H_2O1Na_2Cl_22K_2Cl_2116MgCl_21MgSO_4 \text{ (Z) (Biach).}$$

Die indirekte Natriumbestimmung ist bei so kleinen Mengen unsicher und würde durch eine direkte ersetzt sein, falls nicht anderweitig der erhaltene Wert sich als richtig gezeigt hätte. Einerseits ergeben die bei 25° gemachten direkten Bestimmungen bei Sättigung an Magnesiumchlorid auf $1000H_2O$ neben $100MgCl_2$ im Mittel ebenfalls $1Na_2Cl_2$; andererseits führte eine früher aus besonderen Gründen bei 61°5 ausgeführte Natriumbestimmung zum selben Natriumwert ($1000H_2O1.2Na_2Cl_20.5K_2Cl_2110.8MgCl_21MgSO_4$).

Die Zusammensetzung der drei anderen Lösungen, welche an Magnesium- und Natriumchlorid, dabei bzw. an Karnallit oder an Kieserit gesättigt sind, schließlich die an Magnesiumchlorid allein gesättigte läßt sich aus derjenigen von Z ableiten unter Annahme einer äquimolekularen Verdrängung, einer in derartigen Fällen vielfach bestätigten Regel.

Daraus ergibt sich:

L. Sättigung an Chlornatrium, Magnesiumchlorid und Kieserit:

$$1000H_2O\ 1Na_2Cl_2\ 120MgCl_2\ 1MgSO_4.$$

D. Sättigung an Chlornatrium, Magnesiumchlorid und Karnallit:

$$1000H_2O\ 1Na_2Cl_2\ 2K_2Cl_2\ 117MgCl_2.$$

A. Sättigung an Chlornatrium und Magnesiumchlorid:

$$1000H_2O\ 1Na_2Cl_2\ 121MgCl_2.$$

Sättigung an Magnesiumchlorid:

$$1000H_2O\ 123MgCl_2.$$

Diese Zahlen decken sich übrigens mit den direkten Bestimmungen, auch für Magnesiumchlorid allein, nur daß kleine Schwankungen sich zeigen, was kaum anders zu erwarten ist. Gefunden wurde:

L. $1000H_2O$ $0.6Na_2Cl_2$ $121MgCl_2$ $0.9MgSO_4$ (Sachs).

D. $1000H_2O$ $1.8Na_2Cl_2$ $112.6MgCl_2$ $1.7K_2Cl_2$ (Sachs).

A. $1000H_2O$ $0Na_2Cl_2$ $117.1MgCl_2$ (Sachs).

$1000H_2O$ $124MgCl_2$[1] (80°).

II. Die Umrandung des Sättigungsfeldes.

(Gemeinschaftlich mit Sachs).

Bei Untersuchung der übrigen acht Lösungen *B*, *C* und *E* bis *K* am Rande des Sättigungsfeldes sind die leichteren Fälle zuerst genommen. Es sind das die sogenannten kongruenten Lösungen[2], deren Zusammensetzung der Summe von Wasser und Bodenkörpern entspricht, also die an Chlornatrium und bzw. Chlormagnesium, Chlorkalium und Natriumsulfat gesättigten mit zwei Bodenkörpern und die in den zwischenliegenden Endpunkten *D*, *F* und *L* mit drei. Von ersteren ist schon die verhältnismäßig schwierigste (*A*) bei Sättigung an Magnesiumchlorid erwähnt; die leichteste ist diejenige (*C*) bei Sättigung an Natriumsulfat, weil deren Zusammensetzung sich mit der Temperatur wenig ändert und übrigens eine bezügliche Bestimmung vorliegt.

1. Sättigung an Natriumchlorid und Natriumsulfat (*C*).

Ausgegangen wurde von 143^{gr} (entsprechend 100^{gr} H_2O[3]) der bei 25° gesättigten Lösung:

$$1000H_2O\ 51Na_2Cl_2\ 12.5Na_2SO_4$$

und im ganzen wurden 17^{gr} NaCl und 15^{gr} Na_2SO_4 zugesetzt.

Die Analyse ergab:

$$15.58 \text{ Prozent Cl} \quad 3.04 \text{ Prozent } SO_4,$$

entsprechend:

$$1000H_2O\ 56.7Cl_2\ 8.2SO_4\ 64.9Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 56.5Na_2Cl_2\ 8Na_2SO_4.$$

---

[1] Seite 8.

[2] Meyerhoffer, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 1895, 849.

[3] Diese Menge ist von Hrn. Sachs durchweg benutzt zur Vereinfachung der Sättigungsberechnung.

Dieses Resultat entspricht den Bestimmungen von Kurnakoff[1], nach denen der Wert für 83° folgender ist:

$$1000H_2O\ 55.6Na_2Cl_2\ 8.6Na_2SO_4 .$$

Für diesen ersten Fall sei beispielsweise die Berechnung der zurückgebliebenen Bodenkörper durchgeführt, an Hand der Gleichung:

$$5.55H_2O + 0.86NaCl + 0.18Na_2SO_4$$
$$= x(1000H_2O\ 56.7Cl_2\ 8.2SO_4\ 64.9Na_2) + yNaCl + zNa_2SO_4 .$$

Die Bedingung ist offenbar, daß y und z positiv und nicht allzuweit von Null entfernt sind. Im gegebenen Fall sind y und z bzw. 0.23 und 0.13, was aussagt, daß so viele Grammoleküle, d. h. 13^{gr} Chlornatrium und 18^{gr} Natriumsulfat ungelöst blieben.

2. Sättigung an Natrium- und Kaliumchlorid (*B*).

Ausgegangen wurde von der bei 25° gesättigten Lösung:

$$1000H_2O\ 44.5Na_2Cl_2\ 19.5K_2Cl_2$$

und im ganzen wurden 11^{gr} NaCl und 19^{gr} KCl zugesetzt.

Die Analyse ergab:

19.21 Prozent Cl 10.35 Prozent K,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 76.2Cl_2\ 37.2K_2\ 39Na_2$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 39Na_2Cl_2\ 37K_2Cl_2 .$$ [2]

3. Sättigung an Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit (*F*).

Ausgegangen wurde von der bei 25° gesättigten Lösung:

$$1000H_2O\ 44Na_2Cl_2\ 20K_2Cl_2\ 4.5Na_2SO_4$$

und im ganzen wurden 11^{gr} NaCl, 13^{gr} KCl und 20^{gr} Glaserit zugesetzt.

Die Analyse ergab:

19.1 Prozent Cl 1.45 Prozent SO_4 10.45 Prozent K

---

[1] Chem. Zentralblatt 1902, I. 1127.

[2] Precht fand $1000H_2O\,40.5Na_2Cl_2\,37.3K_2Cl_2$ (Comey, Dictionary of Solubilities, 337).

entsprechend:

$$1000H_2O\ 78.2Cl_2\ 4.4SO_4\ 38.8K_2\ 43.8Na_2.$$
$$1000H_2O\ 39.5Na_2Cl_2\ 39K_2Cl_2\ 4.5Na_2SO_4.$$

4. Sättigung an Chlornatrium, Glaserit und Natriumsulfat (G).

Ausgegangen wurde von der bei 25° gesättigten Lösung:

$$1000H_2O\ 44Na_2Cl_2\ 10.5K_2Cl_2\ 14.5Na_2SO_4$$

und im ganzen wurden 21^{gr} NaCl, 38^{gr} Na_2SO_4 und 50^{gr} Glaserit zugefügt.

Die Analyse ergab:

16.47 Prozent Cl 3.9 Prozent SO_4 5.96 Prozent K,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 64.8Cl_2\ 11.3SO_4\ 21.2K_2\ 54.9Na_2,$$

abgerundet:

$1000H_2O\ 43.5Na_2Cl_2\ 21K_2Cl_2\ 11.5Na_2SO_4$ (nach 46 Stunden).

5. Sättigung an Natriumchlorid, Vanthoffit und Natriumsulfat (H).

Ausgegangen wurde von einer Lösung:

$1000H_2O\ 46Na_2Cl_2\ 16.5MgSO_4\ 3Na_2SO_4$ (H bei 25°).

Die schließliche Zusammensetzung:

$$51.2Na_2Cl_2\ 4.6MgCl_2\ 11.4MgSO_4$$

legte die Vermutung nahe, daß ungenügend Bodenkörper vorhanden waren. Deshalb wurde nunmehr diese Lösung zum Ausgang gewählt und je 25^{gr} der drei Bodenkörper zugesetzt.

Die Analyse ergab:

15.33 Prozent Cl 3.89 Prozent SO_4 1.4 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 55.5Cl_2\ 10.4SO_4\ 14.8Mg\ 51.1Na_2,$$

abgerundet:

$1000H_2O\ 51Na_2Cl_2\ 4.5MgCl_2\ 10.5MgSO_4$ (nach 36 Stunden).

6. Sättigung an Natriumchlorid, Vanthoffit und Loeweit (I).

Ausgegangen wurde von einer Lösung:

$1000H_2O\ 26Na_2Cl_2\ 7MgCl_2\ 34MgSO_4$ (I bei 25°).

Die schließliche Zusammensetzung:

$$1000H_2O\ 32.7Na_2Cl_2\ 23.6MgCl_2\ 15MgSO_4$$

legte die Vermutung nahe, daß ungenügend Bodenkörper vorhanden waren. Deshalb ist nunmehr diese Lösung zum Ausgang gewählt und wurden je 25^{gr} der drei Bodenkörper zugesetzt.

Die Analyse ergab:

15.77 Prozent Cl   4.72 Prozent SO_4 3.27 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 57.2Cl_2\ 12.6SO_4\ 34.6Mg\ 35.2Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 35Na_2Cl_2\ 22MgCl_2\ 12.5MgSO_4\ \text{(nach 50 Stunden)}.$$

7. Sättigung an Chlornatrium, Kieserit und Loeweit (K)[1].

Ausgegangen wurde von einer Lösung:

$$1000H_2O\ 2.5Na_2Cl_2\ 79MgCl_2\ 9.5MgSO_4\ (K\ \text{bei}\ 25^0)$$

und insgesamt wurden 35^{gr} NaCl, 30^{gr} Kieserit und 30^{gr} Loeweit zugesetzt.

Die Analyse ergab:

20.13 Prozent Cl   2.07 Prozent SO_4 6.28 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 73.8Cl_2\ 5.6SO_4\ 67Mg\ 12.4Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 12.5Na_2Cl_2\ 61.5MgCl_2\ 5.5MgSO_4\ \text{(nach 40 Stunden)}$$[2].

8. Sättigung an Chlornatrium, Chlorkalium und Karnallit (E).

Ausgegangen wurde von der entsprechenden Lösung bei 25^0:

$$1000H_2O\ 2Na_2Cl_2\ 5.5K_2Cl_2\ 70.5MgCl_2$$

und insgesamt wurden 30^{gr} NaCl, 40^{gr} KCl und 50^{gr} Karnallit zugesetzt.

Die Analyse ergab:

25.72 Prozent Cl   7.87 Prozent Mg   2.76 Prozent K,

[1] Durch Versuche (mit Hrn. Denison) wurde festgestellt, daß zwischen Kieserit und Loeweit bei 83^0 kein magnesiumreicheres Sulfat, etwa Natriumlangbeinit $Mg_2Na_2(SO_4)_3$, existiert.

[2] Die Sättigungsberechnung zeigt, daß der Loeweit ausgegangen ist.

entsprechend:

$$1000H_2O\ 103.2Cl_2\ 91.9Mg\ 10K_2\ 1.3Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 1.5Na_2Cl_2\ 10K_2Cl_2\ 92MgCl_2\ \text{(nach 35 Stunden)}.$$

III. Die übrigen konstanten Lösungen.

(Gemeinschaftlich mit Biach.)

Bevor die Untersuchung der sieben Lösungen, um die es sich handelt, in Angriff genommen wurde, ist, um den Anschluß an die vorangehenden zu sichern, eine Wiederholung der Sättigungsbestimmung für Chlornatrium und Natriumsulfat vorgenommen, mit dem Ergebnis:

$$1000H_2O\ 55.9Na_2Cl_2\ 8.4Na_2SO_4,$$

was mit dem früheren Befund übereinstimmt.

1. Sättigung an Chlornatrium, Karnallit, Kieserit und Chlorkalium (Q).

Ausgegangen wurde von 100^{gr} einer Lösung:

$$1000H_2O\ 1Na_2Cl_2\ 13K_2Cl_2\ 86.5MgCl_2$$

und insgesamt wurden 15^{gr} Chlornatrium, 60^{gr} Chlorkalium, 55^{gr} Karnallit und 30^{gr} Kieserit zugegeben. Wohl weil letzteres ein teilweise entwässertes Magnesiumsulfat war, nahm die Einstellung längere Zeit in Anspruch.

Die Analyse ergab:

24.84 Prozent Cl 1.58 Prozent SO_4 3.22 Prozent K 7.7 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 100.6Cl_2\ 4.8SO_4\ 11.9K_2\ 91.4Mg\ 2.1Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 2Na_2Cl_2\ 12K_2Cl_2\ 86.5MgCl_2\ 5MgSO_4\ \text{(nach 500 St.)}.$$

2. Sättigung an Chlornatrium, Chlorkalium, Kieserit und Langbeinit (R).

Eine erste Bestimmung, bei der die Rechnung Zweifel über die genügende Anwesenheit der Bodenkörper veranlaßte, ergab:

$$1000H_2O\ 7.5Na_2Cl_2\ 13K_2Cl_2\ 73.5MgCl_2\ 4.5MgSO_4.$$

Von dieser Lösung wurden dann 100^{gr} genommen und insgesamt 25^{gr} Chlornatrium, 25^{gr} Chlorkalium, 40^{gr} Kieserit und 25^{gr} Langbeinit zugesetzt.

Die Analyse ergab:

24.64 Prozent Cl 1.65 Prozent SO_4 4 Prozent K 6.71 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 102.2Cl_2\ 5SO_4\ 15K_2\ 81Mg\ 11.2Na_2$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 11Na_2Cl_2\ 15K_2Cl_2\ 76MgCl_2\ 5MgSO_4 \text{ (nach 300 St.).}$$

3. Sättigung an Chlornatrium, Kieserit, Loeweit und Langbeinit (Y).

Ausgegangen wurde von 100^{gr} einer Lösung:

$$1000H_2O\ 10.5Na_2Cl_2\ 6.5K_2Cl_2\ 24.5MgCl_2\ 4.5MgSO_4$$

und insgesamt wurden 35^{gr} Chlornatrium, 35^{gr} Kieserit, 30^{gr} Langbeinit und 35^{gr} Loeweit zugesetzt.

Die Analyse ergab:

17.9 Prozent Cl 4.98 Prozent SO_4 2.97 Prozent K 5.02 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 68.2Cl_2\ 14SO_4\ 55.9Mg\ 10.3K_2\ 16Na_2.$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 16Na_2Cl_2\ 10.5K_2Cl_2\ 42MgCl_2\ 14MgSO_4 \text{ (nach 400 St.).}$$

4. Sättigung an Chlornatrium, Chlorkalium, Glaseri und Langbeinit (P).

Ausgegangen wurde von 100^{gr} einer Lösung:

$$1000H_2O\ 31Na_2Cl_2\ 31K_2Cl_2\ 15MgCl_2\ 5MgSO_4$$

und insgesamt wurden je 30^{gr} der vier Bodenkörper zugesetzt.

Die Analyse ergab:

18.72 Prozent Cl 3.28 Prozent SO_4 9.11 Prozent K 1.92 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 76.2Cl_2\ 9.9SO_4\ 33.6K_2\ 22.8\ Mg\ 29.7Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 29.5Na_2Cl_2\ 33.5K_2Cl_2\ 13MgCl_2\ 10MgSO_4 \text{ (nach 240 St.).}$$

5. Sättigung an Chlornatrium, Glaserit, Thenardit und Vanthoffit (S).

Es wurde ausgegangen von 100gr einer Lösung:

$$1000H_2O\ 43Na_2Cl_2\ 21K_2Cl_2\ 1MgCl_2\ 14MgSO_4$$

und insgesamt wurden je 25gr der vier Bodenkörper zugesetzt.

Die Analyse ergab:

16.5 Prozent Cl 4.41 Prozent SO_4 6.23 Prozent K 0.66 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 65.2Cl_2\ 12.9SO_4\ 22.3K_2\ 7.6Mg\ 48.2Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 43Na_2Cl_2\ 22.5K_2Cl_2\ 7.5MgSO_4\ 5.5Na_2SO_4 \text{ (nach 140 St.).}$$

6. Sättigung an Chlornatrium, Loeweit, Glaserit und Langbeinit (W).

Die beiden noch zu untersuchenden Lösungen W und V (Vanthoffit statt Langbeinit) boten eine besondere Schwierigkeit, da deren Zusammensetzung wenig auseinandergeht, was auch schon die Tensionsbestimmung (bzw. 270mm und 276mm bei W und V) vermuten ließ. Dementsprechend wäre fraglich, ob, wie angenommen, Loeweit und Glaserit nebeneinander vorhanden sein können, während Vanthoffit und Langbeinit sich gegenseitig ausschließen, oder umgekehrt. Nach Einstellung der Lösung W ist deshalb der ungelöst gebliebene Teil mikroskopisch auf Loeweit und Glaserit untersucht, welche beiden sich vorhanden zeigten, auch Langbeinit war als regulär leicht durch die Polarisationsvorrichtung erkennbar.

Ausgegangen wurde von 100gr einer Lösung:

$$1000H_2O\ 31Na_2Cl_2\ 20.5K_2Cl_2\ 13.5MgCl_2\ 15.5MgSO_4,$$

welche als Ergebnis eines vorangehenden Versuchs erhalten wurde, bei dem die Sättigungsberechnung Zweifel über genügende Anwesenheit der Bodenkörper veranlaßte. Insgesamt wurden dann je 15gr der vier Bodenkörper zugesetzt.

Die Analyse ergab:

16.63 Prozent Cl 5.58 Prozent SO_4 6.73 Prozent K 2.45 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 66.3Cl_2\ 16.4SO_4\ 24.3K_2\ 27.5Mg\ 29.9Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 30Na_2Cl_2\ 24.5K_2Cl_2\ 12MgCl_2\ 16.5MgSO_4 \text{ (nach 100 St.).}$$

7. Sättigung an Chlornatrium, Loeweit, Glaserit und Vanthoffit (V).

Ausgegangen wurde von 100^{gr} einer Lösung:

$$1000H_2O\ 31Na_2Cl_2\ 20.5K_2Cl_2\ 13.5MgCl_2\ 15.5MgSO_4$$

und insgesamt wurden je 25^{gr} der vier Bodenkörper zugesetzt.

Die Analyse ergab:

17.09 Prozent Cl 5.79 Prozent SO_4 7.13 Prozent K 2.2 Prozent Mg,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 69.8Cl_2\ 17.4SO_4\ 26.4K_2\ 26.1Mg\ 34.7Na_2,$$

abgerundet:

$$1000H_2O\ 34.5Na_2Cl_2\ 26.5K_2Cl_2\ 8.5MgCl_2\ 17.5MgSO_4 \text{ (nach 48 St.)}.$$

Mikroskopisch ließ sich Loeweit erkennen, während Vanthoffit als langsam sich lösender Körper durch Wasser abtrennbar war.

IV. Zusammenstellung und graphische Darstellung der Resultate. 83°C.

Die obigen Bestimmungen seien zunächst tabellarisch angeordnet:

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H_2O, in Molekülen Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_2$	Na_2SO_4
O.	59				
A. $MgCl.6H_2O$	1		121		
B. KCl	39	37			
C. Na_2SO_4	56.5				8
D. $MgCl_2.6H_2O$, Karnallit	1	2	117		
E. KCl, Karnallit	1.5	10	92		
F. KCl, Glaserit	39.5	39			4.5
G. Na_2SO_4, Glaserit	43.5	21			11.5
H. Na_2SO_4, Vanthoffit	51		4.5	10.5	
I. Vanthoffit, Loeweit	35		22	12.5	
K. Loeweit, Kieserit	12.5		61.5	5.5	
L. Kieserit, $MgCl_2.6H_2O$	1		120	1	
P. KCl, Glaserit, Langbeinit	29.5	33.5	13	10	
Q. KCl, Karnallit, Kieserit	2	12	86.5	5	
R. KCl, Langbeinit, Kieserit	11	15	76	5	
S. Glaserit, Na_2SO_4 Vanthoffit	43	22.5		7.5	5.5
V. Loeweit, Glaserit, Vanthoffit	34.5	26.5	8.5	17.5	
W. Loeweit, Glaserit, Langbeinit	30	24.5	12	16.5	
Y. Loeweit, Kieserit, Langbeinit	16	10.5	42	14	
Z. Karnallit, $MgCl_2.6H_2O$, Kieserit	1	2	116	1	

Sämtliche Daten sind in der früher angegebenen Weise in Figur 3, Tafel 6 eingetragen[1], in der OA, OB und OC die Achsen für bzw. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat darstellen. Die Felder entsprechen der Sättigung an Chlornatrium und folgenden Körpern:

	Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
1.	ALZD	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Bischoffit
2.	BFPRQE	KCl	Sylvin
3.	CGSH	Na_2SO_4	Thenardit
4.	DZQE	$MgCl_3K \cdot 6H_2O$	Karnallit
5.	FPWVSG	$(K, Na)_2SO_4$	Glaserit
6.	HSVI	$MgNa_6(SO_4)_4$	Vanthoffit
7.	IVWYK	$Mg_2Na_4(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$	Loeweit
8.	KYRQZL	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Kieserit
9.	WPRY	$Mg_2K_2(SO_4)_3$	Langbeinit

Dann ist in der Figur auch der Kristallisationsgang in großen Zügen ersichtlich; der Kristallisationsendpunkt liegt in Z, in welchem Punkt die Kristallisationsbahnen DZ, LZ und FZ zusammentreffen.

[1] Entsprechend der Bemerkung auf S. 257 liegt K wahrscheinlich etwas näher an I.

XXXVI. Die Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25° bis 83°.

Nachdem die Salzmineralien (soweit dieselben aus den Chloriden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium bestehen), um die es sich bei den extremen Temperaturen von 25° und 83° handelt, ermittelt sind und auch die Temperaturen, bei denen dieselben neu auftreten oder verschwinden, verbleibt als letzte Aufgabe die Feststellung der Temperaturen, welche die Mineralkombinationen (Paragenesen) begrenzen. Daraus geht dann von selbst hervor, welche Kombinationen bei isothermer Einengung, falls die Zeit zur Einstellung der Gleichgewichtslage vorhanden ist, ausgeschlossen sind.

Da die Untersuchung ermitteln soll, wie die paragenetische Tafel für 25° [1] sich allmählich in diejenige für 83° [2] verwandelt, sind die sogenannten Umwandlungstemperaturen zu bestimmen, bei denen neue Paragenesen auftreten und alte verschwinden; im Sinne der Phasenregel sind das die Temperaturen, bei denen in den konstanten Lösungen ein neuer Bodenkörper hinzutritt.

Was die Bestimmungsmethode betrifft, so bieten sämtliche Temperaturen, um die es sich handelt, als Umwandlungstemperaturen, bei denen sich eine Wasserabspaltung vollzieht, die bekannten Merkmale, und können mit den üblichen Methoden bestimmt werden. Fast durchweg hat sich dabei das Bremer-Frowein sche Differentialtensimeter als überlegen gezeigt. Bei den betreffenden Temperaturen werden nämlich mehrere Tensionen einander gleich, einerseits die Kristallwassertension der Bodenkörper, andererseits die Tension einiger konstanten Lösungen. Je nach dem Fall lassen sich also die Vergleichsobjekte zur Beschleunigung der Einstellung geeignet wählen. Dazu ist bei den etwas höheren Temperaturen, um die es sich handelt, die Tension und damit die Tensionsdifferenz im allgemeinen größer und so die Bestimmung leichter. Eine wesentliche Verbesserung in der Handhabung der Tensimeter wurde dann noch dadurch erzielt, daß die gesättigte Lösung nicht durch Anfeuchten der Salzmischung dargestellt wurde, sondern durch Einbringen einiger Tropfen derselben in die Tensimeterkugel und Überschütteln der Salzmischung. Die Evakuierung wurde hierdurch erleichtert, wohl weil der Wasserdampf die Luft aus der Salzmischung fortspült. Nur vereinzelt kam neben dem Tensimeter das Dilatometer in Anwendung; dasselbe arbeitet im allgemeinen langsamer und zeigt bei den ziemlich komplizierten Verhältnissen meistens andere

[1] Seite 212.

[2] Seite 249.

Umwandlungen neben der gesuchten an. Schließlich wurde die Aufgabe dadurch sehr vereinfacht, daß schon mehrere Beobachtungen vorlagen, während einige Temperaturen sich mit genügender Genauigkeit abschätzen ließen, da sowieso auf halbe Celsiusgrade abgerundet ist.

Der Einblick in die gefundenen Verhältnisse wird erleichtert durch eine ungezwungene Gruppierung der Erscheinungen: von 25° an vereinfacht sich nämlich das Bild anfangs (bis 37°) durch sukzessives Fortfallen von drei Verbindungen, Schönit, Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat; dann, in einer zweiten Periode (37° bis 55°) treten drei Körper neu hinzu, Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit; in der dritten Periode schließlich (55° bis 83°) verschwindet wieder eine Gruppe von drei, Astrakanit, Leonit und Kainit.

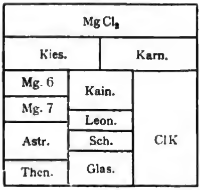
I. Erste Periode (25° bis 37°). Fortfallen von Schönit, Reichardtit und Hexahydrat.

A. Fortfallen von Schönit. Der Schönit, welcher sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Leonit verwandelt:

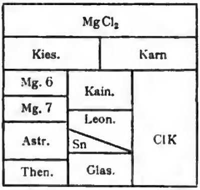
$$(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O = (SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O,$$

kommt in dieser Weise bei 26° ganz zum Verschwinden[1], bei Anwesenheit von Chlornatrium, Astrakanit und Glaserit. Zwischen dieser Temperatur und 25° liegt dann noch diejenige, bei der die Paragenese des Schönits mit Chlorkalium aufhört, welche Temperatur also als unweit 25°,5 zu betrachten ist. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck[2]:

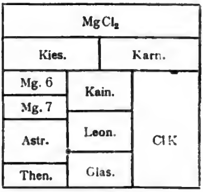
25°



25°,5



26°



B. Fortfallen von Reichardtit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Das Magnesiumsulfatheptahydrat verwandelt sich in Hexahydrat unter Wasserabspaltung und kommt in dieser Weise bei 31° ganz zum Verschwinden[3],

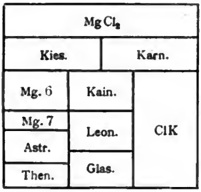
[1] Seite 234.

[2] Die Stellen, an denen in diesen Diagrammen Körper verschwinden oder neu auftreten, sind mit • bezeichnet.

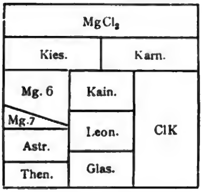
[3] Seite 233.

bei Anwesenheit von Chlornatrium und Astrakanit. Zwischenliegende Temperaturen werden bedingt durch das Aufhören der Paragenese mit Kainit bei 27°[1] und mit Leonit. Die letztere Temperatur, welche nach dem Sättigungsdiagramm[2] die erstere nur um ein ganz geringes übersteigen kann, ist deshalb als 27°5 angenommen. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

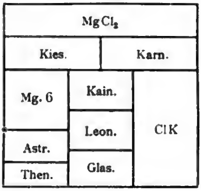
27°



27°5

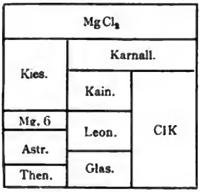


31°

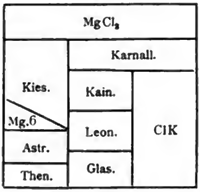


C. Fortfallen von Magnesiumsulfathexahydrat $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Das Hexahydrat verwandelt sich unter Wasserabspaltung in Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) und kommt in dieser Weise bei 35°5 ganz zum Verschwinden[3], bei Anwesenheit von Chlornatrium und Astrakanit. Zwischenliegende Temperaturen werden bedingt durch das bzw. Aufhören der Paragenese mit Kainit und Leonit. Da dieser Vorgang der obigen Verwandlung des Heptahydrats vollkommen entspricht, ist für die drei Stadien in beiden Fällen dieselbe Temperaturdifferenz angenommen. Sie beträgt beim gänzlichen Fortfallen 4°5, und so sind die hier in Frage kommenden Temperaturen 31°5 und 32°. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

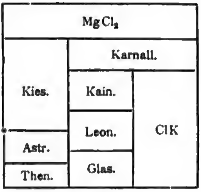
31°5



32°



35°5



[1] Seite 196. Daß bei dieser Temperatur Schönit sich bereits in Leonit verwandelt, und diese Verwandlung im betreffenden Versuch vielleicht ausgeblieben ist, kann die gefundene Temperatur nur unwesentlich geändert haben.

[2] Figur 2, Tafel 5.

[3] Seite 233.

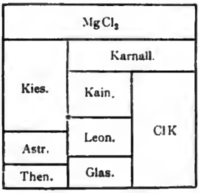
II. Zweite Periode (37° bis 55°). Auftreten von Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit.

A. Auftreten von Langbeinit. Der Langbeinit bildet sich aus Leonit und Kieserit unter Wasserabspaltung:

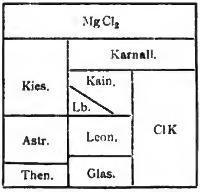
$$(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O = (SO_4)_3Mg_2K_2 + 5H_2O$$

bei 37° und Anwesenheit von Chlornatrium und Kainit[1]. Schon bei einer Temperatur, die nach der Überlegung auf S. 265 nur wenig höher liegt, tritt die Paragenese mit Astrakanit ein, für welche dementsprechend 37°,5 angenommen ist. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

37°



37°,5

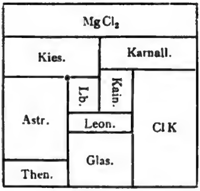


B. Auftreten von Loeweit. Der Loeweit bildet sich aus Astrakanit unter Wasserabspaltung von Wasser:

$$2(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O = (SO_4)_4Mg_2Na_4 \cdot 5H_2O + 3H_2O$$

bei 43° und Anwesenheit von Chlornatrium, Kieserit und Langbeinit[2]. Dem Diagramm ist nunmehr folgende Form gegeben:

43°



[1] Seite 194 ff. Das bei dem betreffenden Versuch Hexahydrat statt Kieserit genommen ist, kann die beobachtete Temperatur nicht wesentlich geändert haben.

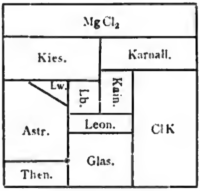
[2] Seite 202. Daß im betreffenden Versuch Hexahydrat und Leonit genommen wurden, kann die gefundene Temperatur nicht merklich geändert haben.

C. Auftreten von Vanthoffit. Der Vanthoffit bildet sich aus Natriumsulfat und Astrakanit unter Wasserabspaltung:

$$Na_2SO_4 + (SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O = (SO_4)_4MgNa_6 + 4H_2O$$

bei 46° und Anwesenheit von Chlornatrium und Glaserit[1]. Die Paragenese kommt dann in folgender Weise zum Ausdruck:

46°



D. Weiterentwicklung der neugebildeten Mineralien. Das Neuauftreten der oben erwähnten Mineralien hat durch die Entwicklung derer Gebiete einige Änderungen der Paragenese zur Folge. Zunächst dehnt sich das Gebiet des Loeweits aus:

1. Bei 47° kommen Loeweit und Leonit zusammen oder, was auf dasselbe hinauskommt, verwandelt sich Astrakanit in Loeweit bei Anwesenheit von Chlornatrium, Langbeinit und Leonit, wie ein Tensimeterversuch zeigte, bei dem die Kristallwassertension der Astrakanit-Loeweitmischung die Tension der an Astrakanit, Chlornatrium, Leonit und Langbeinit gesättigten Lösung bei 47° überstieg.

2. Zweitens hat sich bei 48°5 das Gebiet des Vanthoffits derart ausgedehnt, daß Astrakanit von Natriumsulfat getrennt wird, mit anderen Worten Astrakanit und Thenardit bilden Vanthoffit, bei Anwesenheit von Chlornatrium[2].

3. Dann, bei 49°, hat sich das Gebiet des Loeweits soweit entwickelt, daß die Paragenese von Astrakanit und Kieserit zum Verschwinden kommt, mit anderen Worten Astrakanit bildet Loeweit bei Anwesenheit von Chlornatrium und Kieserit, wie ein Tensimeterversuch zeigte, bei dem obige Kristallwassertension die Tension der an Astrakanit, Chlornatrium und Kieserit gesättigten Lösung bei 49° überstieg.

---

[1] Seite 229 ff.

[2] Seite 229 ff.

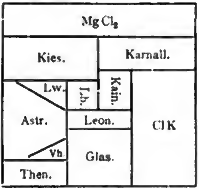
4. Bei 55° schließlich hat sich das Gebiet von Langbeinit bis zum Chlorkalium ausgedehnt und trennt Kainit von Leonit, mit anderen Worten Leonit bildet bei dieser Temperatur mit Kainit Langbeinit und Chlorkalium (bei Anwesenheit von Chlornatrium) nach folgender Gleichung:

$$(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O + SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O = (SO_4)_3Mg_2K_2 + KCl + 7H_2O.$$

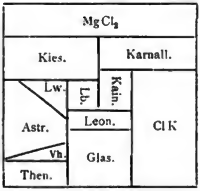
Diese eigentümliche Reaktion zeigte wiederum das Tensimeter an, in dem die Maximaltension der Mischung von Leonit, Kainit, Langbeinit und Chlorkalium bei 55° die Tension der an Chlornatrium, Chlorkalium, Leonit und Kainit gesättigten Lösung überstieg.

Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

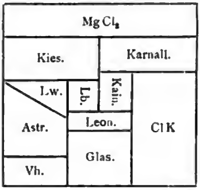
47°



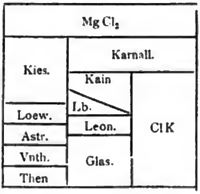
48°,5



49°



55°



III. Dritte Periode (55° bis 83°). Fortfallen von Astrakanit, Leonit und Kainit.

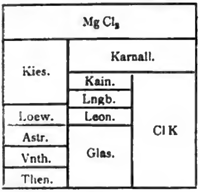
A. Fortfallen von Astrakanit. Der Astrakanit, welcher sich, wie erwähnt, unter Wasserabspaltung in Loeweit verwandelt, kommt in dieser Weise bei 60° ganz zum Verschwinden bei Anwesenheit von Chlornatrium und Vanthoffit[1]. Bei 56°,5 hört die Paragenese mit Leonit auf[2]; bei

[1] Seite 230. Auf Grund der dort erwähnten Dilatometerversuche ist 60° statt der früher angegebenen 59° genommen.

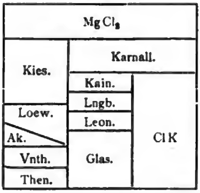
[2] Seite 234, 235.

59°5 diejenige mit Glaserit, mit anderen Worten Astrakanit bildet bei dieser Temperatur Loeweit bei Anwesenheit von Glaserit, Chlornatrium und Vanthoffit, wie ein Tensimeterversuch zeigte, in dem die Tension der Mischung von Astrakanit und Loeweit diejenige der gesättigten Lösung von Astrakanit, Vanthoffit, Glaserit und Chlornatrium bei 59°5 zu übersteigen anfing. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

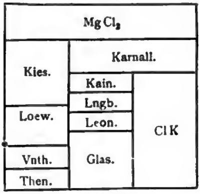
56°5



59°5



60°



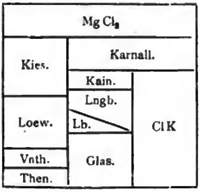
B. Fortfallen von Leonit. Der Leonit, welcher bei Erhitzen und Anwesenheit von Chlornatrium unter Wasserabspaltung in Langbeinit und ein natriumhaltiges Kaliumsulfat (Glaserit) zerfällt:

$$2(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O = (SO_4)_3Mg_2K_2 + SO_4K_2 + 8H_2O$$

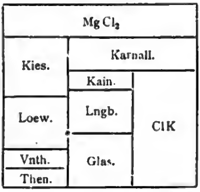
kommt in dieser Weise bei 61°5 ganz zum Verschwinden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Loeweit[1], nachdem bei 60°5 die Paragenese mit Kaliumchlorid aufgehört hat, wie ein Tensimeterversuch auswies, bei dem die Maximaltension der Mischung von Leonit, Langbeinit, Glaserit und Chlornatrium bei 60°5 diejenige der an Chlornatrium, Chlorkalium, Glaserit und Langbeinit gesättigten Lösung zu übersteigen anfing.

Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

60°5



61°5



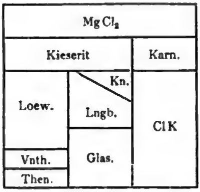
[1] Seite 234 ff.

C. Fortfallen von Kainit. Der Kainit, welcher beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Chlorkalium und Kieserit zerfällt:

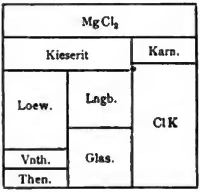
$$SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O = KCl + SO_4Mg \cdot H_2O + 2H_2O$$

kommt in dieser Weise bei 83° ganz zum Verschwinden[1] bei Anwesenheit von Chlornatrium und Langbeinit, nachdem bei 72° die Paragenese mit Karnallit aufgehört hat[2]. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

72°



83°



IV. Zusammenfassung und Anwendung der Resultate.

Während im vorhergehenden die Umwandlungen nach der Temperatur angeordnet waren, bei der dieselben stattfinden, damit die allmähliche Änderung der Paragenese zum Ausdruck kommt, seien jetzt die erwähnten 23 Umwandlungen ihrer chemischen Natur nach betrachtet.

Dieselben kommen im Grunde auf 9 Vorgänge hinaus, die zu 23 werden durch Änderung der Körper, in deren Anwesenheit sie sich abspielen. Diese 9 Vorgänge lassen sich dann wiederum in 3 Gruppen einteilen, je nachdem es sich um einfache Wasserabspaltung, Doppelsalzbildung oder einen noch komplizierteren Vorgang handelt:

I. Einfache Wasserabspaltung (bei Anwesenheit von Chlornatrium).

A. Umwandlung von Schönit in Leonit.

1. Bei Anwesenheit von Glaserit und Chlorkalium (25°,5).
2. Bei Anwesenheit von Glaserit und Astrakanit (26°).

[1] Dilatometrische Bestimmung. Meyerhoffer, Zeitschr. f. anorganische Chemie 1903, 163.
[2] Seite 213.

B. Umwandlung von Reichardtit in Hexahydrat.
1. Bei Anwesenheit von Leonit und Kainit (27°).
2. Bei Anwesenheit von Leonit und Astrakanit (27°5).
3. Bei Anwesenheit von Astrakanit (31°).

C. Umwandlung von Hexahydrat in Kieserit.
1. Bei Anwesenheit von Leonit und Kainit (31°5).
2. Bei Anwesenheit von Leonit und Astrakanit (32°).
3. Bei Anwesenheit von Astrakanit (35°5).

D. Umwandlung von Astrakanit in Loeweit.
1. Bei Anwesenheit von Langbeinit und Kieserit (43°).
2. Bei Anwesenheit von Langbeinit und Leonit (47°).
3. Bei Anwesenheit von Kieserit (49°).
4. Bei Anwesenheit von Glaserit und Leonit (56°5).
5. Bei Anwesenheit von Glaserit und Vanthoffit (59°5).
6. Bei Anwesenheit von Vanthoffit (60°).

II. Doppelsalzbildung (bei Anwesenheit von Chlornatrium).

A. Umwandlung von Leonit und Kieserit in Langbeinit.
1. Bei Anwesenheit von Kainit (37°).
2. Bei Anwesenheit von Astrakanit (37°5).

B. Umwandlung von Astrakanit und Thenardit in Vanthoffit.
1. Bei Anwesenheit von Glaserit (46°).
2. Ohne weiteres (48°5).

C. Umwandlung von Leonit in Glaserit und Langbeinit.
1. Bei Anwesenheit von Chlorkalium (60°5).
2. Bei Anwesenheit von Loeweit (61°5).

D. Umwandlung von Kainit in Kieserit und Chlorkalium.
1. Bei Anwesenheit von Karnallit (72°).
2. Bei Anwesenheit von Langbeinit (83°).

III. Umwandlung von Leonit und Kainit in Langbeinit und Chlorkalium bei Anwesenheit von Chlornatrium (55°).

Diese Reaktion gehört zu den verhältnismäßig seltenen Typen, zu denen auch die doppelte Zersetzung zählt, weil sie sich zwischen vier Bodenkörpern abspielt, welche nur bei der Umwandlungstemperatur nebeneinander vorhanden sein können (in Berührung mit der gesättigten Lösung).

Die Zusammenstellung zeigt gleichzeitig, welche Mischungen bei der tensimetrischen Bestimmung zu nehmen sind: einerseits die trockne Mischung der Körper, zwischen denen die Umwandlung sich abspielt, andererseits das bei niederer Temperatur stabile System und die hinzugehörigen Bodenkörper, angefeuchtet mit deren gesättigter Lösung. Allgemeiner kann als Lösung eine solche genommen werden, die gesättigt ist an sämtlichen Körpern, die bei der Umwandlungstemperatur nebeneinander sein können, bis auf einen, denn alle diese Lösungen werden bei der Umwandlungstemperatur gleich. Auch durch Vergleich der Tension dieser Lösungen unter sich läßt sich also die Umwandlungstemperatur ermitteln, nur daß dann die Differenzen in der Nähe der Umwandlungstemperatur kleiner sind.

Zur etwaigen Anwendung können die erhaltenen Resultate in einer anderen Weise angeordnet werden, indem angegeben wird, durch welche Temperaturen die möglichen Paragenesen begrenzt sind. Die folgende Tabelle enthält eine solche Zusammenstellung, in der Weise vereinfacht, daß die ausgeschlossenen Kombinationen zum Teil fortgelassen, zum Teil durch Minuszeichen angegeben sind. Mit Pluszeichen sind dann diejenigen Kombinationen versehen, welche von unterhalb 25° bis oberhalb 83° möglich sind. Das Chlormagnesium, dessen Paragenese mit Kieserit und Karnallit unverändert bleibt, ist nicht aufgenommen und die Temperatur ist auf ganze Grade nach oben abgerundet.

	Langb.	Vanth.	Mg. 6	Karn.	Leon.	Glas.	ClK	Kain.	Kies.	Astr.	
Then.	—	ob. 46	—	—	—	+	—	—	—	bis 49	Then.
Mg. 7	—	—	bis 31	—	bis 28	—	—	bis 27	—	bis 31	Mg. 7
Schön.	—	—	—	—	bis 26	bis 26	bis 26	—	—	bis 26	Schön.
Loew.	ob. 43	ob. 60	—	—	47—62	ob. 57	—	—	ob. 43	43—60	Loew.
Astr.	38—47	46—60	28—36	—	bis 57	bis 60	—	—	32—49	Astr.	
Kies.	ob. 37	—	bis 36	+	32—38	—	ob. 72	bis 83	Kies.		
Kain.	37—83	—	bis 32	bis 72	bis 55	—	bis 83	Kain.			
ClK	ob. 55	—	—	+	bis 61	+	ClK				
Glas.	ob. 61	ob. 46	—	—	26—62	Glas.					
Leon.	37—62	—	27—32	—	Leon.						
	Langb.	Vanth.	Mg 6	Karn.							

Die Anwendung der etwa 40 Temperaturanweisungen, welche diese Tabelle enthält, sei auf ein paar Fälle beschränkt.

In erster Linie bietet die vor kurzem von Kubierschky gefundene Mineralkombination ein besonderes Interesse. Dieselbe enthält (neben Chlornatrium) Loeweit, ein neues Doppelsulfat $(SO_4)_4Na_6Mg$ und Glaserit[1]. Darin

[1] Sitzungsberichte der Preuss. Akad. der Wissenschaften 1908, 404.

ist eine mehrfache Temperaturandeutung enthalten: einerseits weist das Auftreten von Loeweit nach der obigen Tabelle auf Temperaturen oberhalb 43° hin; andererseits weist dasjenige des neuen Doppelsulfats hin auf Temperaturen oberhalb 46°; dann aber macht die Paragenese von Loeweit und Glaserit schon eine oberhalb 57° gelegene Temperatur wahrscheinlich, während die Kombination des neuen Doppelsulfats mit Loeweit Temperaturen von 60° und höher wahrscheinlich macht. Die von Kubierschky gefundene Kombination ist zuerst in dem Diagramm für 59°,5 enthalten; die hohe Temperatur erklärt wohl deren Seltenheit, geht jedoch nicht über die von Kalescinsky direkt beobachtete hinaus[1].

In zweiter Linie hat die paragenetische Tabelle noch zu einer kleinen mit Herrn Denison ausgeführten Untersuchung veranlaßt. In einer Sammlung Staßfurter Mineralien fand sich nämlich eine Stufe vor, angeblich eine Kombination von Astrakanit, Kainit und Chlornatrium, welche die obige Tabelle ausschließt. Nun liegen aber im Diagramm für 25° Astrakanit und Kainit einander so nahe (W bis V), daß ein kleiner Bestimmungsfehler die Abwesenheit der Paragenese veranlaßt haben kann[2]. Wiederholung der Bestimmung würde die Entscheidung kaum bringen, und so ist ein anderer Weg verfolgt, der unzweideutig zum Ziele führte. Treffen nämlich Astrakanit und Kainit bei 25° entgegen der Angabe des Diagramms zusammen, so schließen sich bei dieser Temperatur Reichardtit und Leonit aus, und dann muß folgende Reaktion stattfinden können:

$$2MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgK_2(SO_4)_2 4H_2O + 2NaCl =$$
$$8H_2O + MgNa_2(SO_4)_2 4H_2O + 2MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O.$$

Mit der Lösung, welche halbwegs zwischen V und W liegt, sind deshalb einerseits Mischungen von dem einen, andererseits von dem anderen System in Mengeverhältnissen zusammengebracht, welche der Zusammensetzung der Lösung Rechnung tragen. Dabei zeigte sich unzweideutig die Kombination Magnesiumsulfat-Leonit als die stabile: sie blieb bei 25° ungeändert; die andere dagegen verwandelte sich allmählich, wie die Abhärtung, die Kontraktion im Dilatometer und die mikroskopische Verfolgung eines Rührversuchs zeigte. Ist hiermit die Paragenese von Astrakanit und Kainit bei 25° ausgeschlossen, so hat schon ein früherer Versuch[3] gezeigt, daß bei ansteigender Temperatur die beiden (V und W) noch weiter auseinandergehen und dann noch von 37° an durch Langbeinit getrennt werden. Unterhalb 25° ist aber das Eintreten

[1] Sitzungsberichte der Ung. Akademie der Wissenschaften, 21. Okt. 1901.

[2] Figur 2, Tafel 5.

[3] Seite 195—196.

der Paragenese ebenfalls ausgeschlossen, da dann eine Verwandlung im Sinne der obigen Gleichung unter Wasserabspaltung stattfinden müßte, während bekanntlich derartige Verwandlungen immer unter Wasseraufnahme erfolgen, falls sie durch Abkühlung veranlaßt werden. Bei näherer Untersuchung stellte sich dann auch heraus, daß die betreffende Mineralstufe nicht der angeblichen Kombination von Astrakanit und Kainit entsprach, und nach Privatmitteilung des Herrn Precht, scheint dieselbe auch nicht aufzutreten.

XXXVII. Kaliumpentakalziumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung.

Beim weiteren Verfolgen der durch die Bearbeitung der Salzlagermineralien gestellten Aufgabe, die sich nunmehr wesentlich auf die Kalksalze und Borate beschränkt, wurden zwei bis jetzt nicht beschriebene Verbindungen erhalten, welche möglicherweise auch bei der natürlichen Salzbildung eine Rolle gespielt haben, und zwar ein Kalziumkaliumsulfat und ein Magnesiumkaliumborat

I. Das Kaliumpentakalziumsulfat $K_2Ca_5(SO_4)_6H_2O$.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. Geiger.)

Wird präzipitierter Gips (20^gr) bei 100° während ein bis zwei Tagen mit einer 5 prozentigen Kaliumsulfatlösung (160^gr) behandelt, so verwandelt derselbe sich in wohlausgebildete Kristalle, die bei Zusatz von Gips und Kaliumsulfat im Verhältnis wie sie die Verbindung enthält, anwachsen und zu den bestkristallisierten Doppelsalzen des Kalziumsulfats gehören. Die Form erinnert etwas an diejenige des Gipses, was zu einer Verwechslung führen könnte, jedoch sind die Endwinkel spitzer; entscheidend als Merkmal ist die Verwandlung in Berührung mit Wasser, welche zur Bildung von Gips führt, allerdings erst sehr allmählich bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Reindarstellung zur Analyse ist sehr darauf zu achten, daß der angewendete Gips sich vollständig umgewandelt hat, was die mikroskopische Beobachtung ausweist. Die Entfernung der Mutterlauge findet dann in üblicher Weise statt durch Absaugen, schnelles Durchsaugen von Wasser, 50 prozentigem Alkohol und Alkohol. Nach Trocknen ergab dann die von Herrn Geiger ausgeführte Analyse:

9.2 Prozent K 23 Prozent Ca 65.2 Prozent SO_4 2.1 Prozent H_2O,

was zur Formel:

$$K_2Ca_5(SO_4)_6H_2O$$

führt mit:

8.97 Prozent K 22.96 Prozent Ca 66.01 Prozent SO_4 2.06 Prozent H_2O.

Von den bis jetzt beschriebenen Kaliumkalziumsulfaten ist diese Verbindung also ganz verschieden, indem Syngenit der Zusammensetzung

$CaK_2(SO_4)_2H_2O$ entspricht und eine von D i t t e[1] gelegentlich erwähnte Verbindung die Zusammensetzung $Ca_2K_2(SO_4)_3 3H_2O$ aufweist.

Von Herrn G e i g e r wurden dann weiter die Bildungsverhältnisse für 83° verfolgt, um eventuell auch die Verbindung von D i t t e einreihen zu können. Letztere zeigte sich jedoch im ganzen Gebiet nicht und ist wohl bei 83° nicht stabil. Folgende Löslichkeitsbestimmungen waren entscheidend, bei denen nur das Kaliumsulfat bestimmt wurde, weil Kalziumsulfat kaum in Lösung geht:

Sättigung an:	Moleküle Kaliumsulfat auf 1000 Mol. H_2O
1. Kaliumsulfat	23.1
2. Kaliumsulfat und Syngenit	22.6
3. Syngenit und Pentasalz	9.9
4. Pentasalz und Anhydrit	1.3

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß zur Darstellung der neuen Verbindung bei 83° sich eine zwischen 3 und 4 liegende Kaliumsulfatlösung am besten eignet, also mit der Zusammensetzung:

$$1000H_2O \quad 5.6K_2SO_4.$$

Tatsächlich hat man hierin nur die zur Bildung nötigen Bestandteile in richtigem Verhältnis zu geben, um bei 83°, allerdings erst nach drei bis vier Tagen, ein wohlausgebildetes Produkt zu erhalten.

Anderseits verwandelt sich Syngenit in dieser Lösung ganz glatt in das neue Salz, wobei die Gefahr einer Verunreinigung mit Gips ausgeschlossen ist.

II. K a l i u m m a g n e s i u m b o r a t $2K_2O 2MgO 11B_2O_3 20H_2O$.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. L i c h t e n s t e i n.)

In der Mitteilung über die künstliche Darstellung von Kaliborit[2] wurde erwähnt, daß Einwirkung von Chlorkaliumlösung auf Pinnoit ($MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$) in der Kälte die Bildung eines Kaliummagnesiumborats veranlaßt, das dem Kaliborit ähnlich sieht, nur größer kristallinisch ausgebildet ist, auch ungefähr dieselbe Menge Kristallwasser enthält, sich jedoch von Kaliborit unterscheidet durch Löslichkeit in warmem Wasser, aus welcher Lösung sich beim Kochen Magnesiumborat ausscheidet; auch ist der Kaligehalt (13.3 Prozent K_2O) bedeutend größer.

Beim Verfolgen dieses Gegenstandes mit Herrn L i c h t e n s t e i n zeigte sich auffälligerweise, daß, wiewohl eine Darstellung aus den beiden Boraten

[1] Compt. rend. **84**, 86 (1877).

[2] Seite 2?7.

möglich sein sollte, eine rasche Ausbildung nur erzielt wird bei Anwesenheit von Chloriden, wie es ähnlich bei Pinnoit und Kaliborit beobachtet wurde. So zeigte sich dann als geeignete Vorschrift amorphen Pinnoit[1] mit der zehnfachen Menge einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium und Borsäure bei 40° zusammenzubringen und mit dem Doppelborat zu impfen; nach eintägigem Rühren wird die Lösung durch eine neue ersetzt, in der sich die Umwandlung innerhalb weiteren zweitägigen Rührens vollzieht. Als Merkmal dient die mikroskopische Verfolgung der Bildung von wohlerkennbaren Rhomben und die Löslichkeit in warmem Wasser, die erst vollständig wird, nachdem sämtlicher Pinnoit sich umgewandelt hat. Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Alkohol gibt dann ein analysenreines Präparat (15^{gr} aus 20^{gr} Pinnoit) von der Zusammensetzung:

13.5 Prozent K_2O 5.9 Prozent MgO 25.7 Prozent H_2O,

also 54.9 Prozent B_2O_3,

Die Formel:

$$2K_2O\ 2MgO\ 11B_2O_3\ 20H_2O$$

verlangt:

13.48 Prozent K_2O 5.74 Prozent MgO 25.75 Prozent H_2O

55.03 Prozent B_2O_3.

Dieselbe steht in entfernter Beziehung zu derjenigen des Kaliborits:

$$K_2O\ 4MgO\ 11B_2O_3\ 18H_2O.$$

---

[1] Erhalten durch teilweise Entwässerung bei 100° des Oktohydrats $MgB_2O_4 \cdot 8H_2O$, das sich aus konzentrierter Borax- und Magnesiumchloridlösung bildet.

XXXVIII. Die Identität von Mamanit und Polyhalit.

Im Jahre 1866 wurde von Goebel[1] unter dem Namen Mamanit ein Mineral beschrieben, das bei Maman in Persien neben Steinsalz und Karnallit auftritt und sich durch seine Zusammensetzung als Tripelsulfat von Kalzium, Kalium und Magnesium neben den Polyhalit stellt. Die Analyse führte jedoch zueiner vom letzteren verschiedenen Formel:

$$Ca_3K_2Mg_2(SO_4)_6 3H_2O,$$

während Polyhalit der Formel:

$$Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 2H_2O$$

entspricht.

Bei mehreren Versuchen zur Darstellung einer der obigen Formel entsprechenden Verbindung, welche Darstellung bei den anderen Tripelsulfaten, Polyhalit[2] und Krugit[3] gelang, wurde auch unter den anscheinend günstigsten Umständen keine Verbindung von der Zusammensetzung des Mamanits erhalten, was schon Zweifel an dessen Existenz aufkommen ließ.

Darauf wurde in St. Petersburg bei Herrn Mendelejeff um eine etwa noch vorhandene Probe Mamanit angefragt, und durch freundliche Vermittlung des Herrn Kurnakoff, denen beiden hiermit unser Dank ausgedrückt wird, erhielten wir das Verlangte unter Etikette „Polyhalitähnliches Mineral Mamanitstücke aus der Kollektion Goebel".

Diese Probe enthielt einige Gramm des, wie Goebel beschreibt, „weißen, seidenglänzenden Minerals von blättrig faseriger Struktur", welche, äußerlich zersetzt, in den inneren Teilen eine einheitliche Struktur aufwiesen. Sie zeigte sich als Tripelsulfat von Kalzium, Kalium und Magnesium mit:

Ca	Mg	SO_4	H_2O[4]
12.8 Prozent	5.6 Prozent	61.2 Prozent	6.1 Prozent
12.4 Prozent	5.3 Prozent	61.2 Prozent	6.7 Prozent,

[1] Bulletin de l'Académie de St-Pétersbourg, 1886, 1.

[2] Basch, Sitzungsber. der Preuss. Akad. d. Wiss. 1900, 1084.

[3] Geiger, Sitzungsber. der Preuss. Akad. d. Wiss. 1904, 1123.

[4] Die Probe wurde zur Entfernung einer geringen Verunreinigung durch Chlornatrium, mit Wasser, 50prozentigem Alkohol und Alkohol gewaschen.

was von der Goebelschen Formel nicht weit entfernt ist, welche verlangt:

13.7 Prozent Ca 5.5 Prozent Mg 65.7 Prozent SO_4
6.2 Prozent H_2O 8.9 Prozent K

mit alleiniger Ausnahme des Kaliums, das nach Differenz aus obiger Analyse berechnet, sich viel höher, auf 14 Prozent, stellen würde, was wiederum den Polyhalit in Erinnerung bringt mit:

13.3 Prozent Ca 4 Prozent Mg 63.7 Prozent SO_4
6 Prozent H_2O 13 Prozent K.

Der höhere Magnesiumgehalt blieb immerhin auffällig.

Kristallographisch ließ sich die Entscheidung nicht herbeiführen. Die diesbezügliche Beobachtung, für welche wir Herrn Klein zu großem Dank verpflichtet sind, zeigte eine sphärolitische Ausbildung, wie sie auch beim Polyhalit vorkommt, jedoch war in den optischen Verhältnissen ein Unterschied vorhanden, der sich ebensowohl durch Ausbildung der Sphärolithenstrahlen nach verschiedenen Richtungen, als durch wesentliche Verschiedenheit erklären ließ.

In demselben Sinne fielen auch Versuche über die Geschwindigkeit der Zersetzung durch Wasser aus. Unsere Polyhalitproben wurden dadurch wesentlich schneller angegriffen, was jedoch auch mit der kristallographischen Ausbildung zusammenhängen kann.

So blieb nur die Entscheidung durch chemische Hilfsmittel übrig. In erster Linie sind die Darstellungsversuche neu aufgenommen. Die inzwischen gemachten Erfahrungen hatten dargetan, daß die Verzögerung, welche derartige Darstellungen erschwert, mit der Anwesenheit zweiwertiger Metalle als Sulfate steigt und daß Kristallwasser diesbezüglich ungefähr den Sulfaten einwertiger Metalle entspricht. Die beschriebenen Doppelsulfate ordnen sich demnach in bezug auf Schwierigkeit der Darstellung folgenderweise an:

Polyhalit	$(CaSO_4)_2(MgSO_4)$	$(K_2SO_4)2H_2O$	(5 : 5)
Mamanit	$(CaSO_4)_3(MgSO_4)_2$	$(K_2SO_4)3H_2O$	(5 : 4)
Krugit	$(CaSO_4)_4(MgSO_4)$	$(K_2SO_4)2H_2O$	(5 : 3)
Pentakalziumkaliumsulfat	$(CaSO_4)_5$	$(K_2SO_4)H_2O$	(5 : 2).

Dem entspricht die Tatsache, daß Krugit ungleich schwerer darzustellen ist als Polyhalit. Mamanit, als zwischen beiden liegend, muß sich also voraussichtlich durch entsprechende Versuche erhalten lassen und in der Bildung viel weniger verzögert werden, als das vor kurzem erhaltene Pentakalziumkaliumsulfat. Dazu sind Polyhalit und Magnesiumsulfat in einer an beiden

gesättigten Lösung, deren Zusammensetzung Herr Geiger für die Temperatur von 83° ermittelte:

$$1000H_2O\,3.5K_2SO_4\,92.3MgSO_4$$

nach Einimpfung mit etwas unseren Mamanits längere Zeit auf 83° erhitzt, bei welcher Temperatur letzteres sich unverändert hält. Noch nach vierzehn Tagen war alles unverändert geblieben, während Krugit sich in entsprechender Weise schon nach ein paar Tagen merkbar bildet.

Noch ein zweites indirektes chemisches Merkmal wurde angewendet, indem der eben erwähnten Untersuchung von Geiger eine Lösung entlehnt wurde, die sich bei 83° zur Bildung von Polyhalit besonders eignet, von der Zusammensetzung:

$$1000H_2O\,9.7K_2SO_4\,45.3MgSO_4.$$

In Berührung mit derselben verwandeln sich Kalksalze, Gips, Anhydrit, Syngenit, das neue Pentakalziumkaliumsulfat alsbald bei 83° in Polyhalit; dies wäre demnach auch für den Mamanit zu erwarten. Die mikroskopische Verfolgung zeigte jedoch, daß Proben von diesem Mineral sich während eines Monats vollkommen ungeändert halten.

Nunmehr blieb kaum anderes übrig als Wiederholung der Analyse mit einer möglichst tadellosen Probe, die von dem etwas graugefärbten Ganggestein sorgfältig befreit war. Nach Entfernung der Spur Chlornatrium in der früher beschriebenen Weise wurde die Kaliumbestimmung jetzt auch direkt durchgeführt und für Wasser das Mittel der obigen Bestimmungen genommen; so ergab sich:

14.1 Prozent Ca   13.1 Prozent K   4.2 Prozent Mg
61.6 Prozent SO_4 6.4 Prozent H_2O

was mit dem Polyhalit:

13.3 Prozent Ca   13 Prozent K   4 Prozent Mg
63.7 Prozent SO_4 6 Prozent H_2O

fast vollständig übereinstimmt. Der hohe Kaliumgehalt schließt die Formel des Mamanits (mit 8.9 Prozent K) endgültig aus. Auch der höhere Magnesiumgehalt, in letzterem gefunden, ist nicht mehr vorhanden und rührt offenbar vom Ganggestein her.

XXXIX. Bildungstemperaturen unterhalb 25°.

Mit Rücksicht auf die zusammenfassende Veröffentlichung der auf die Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium sich beziehenden Untersuchung[1] wurden noch die Verhältnisse unterhalb 25° verfolgt, insoweit Salzmineralien bei diesen Temperaturen entstehen oder fortfallen. Ersteres ist mit Glaubersalz, letzteres mit Thenardit, Magnesiumsulfathexahydrat, Kieserit, Leonit und Astrakanit der Fall.

A. Entstehen von Glaubersalz (18°) und Fortfallen von Thenardit (13°,5).

Die Temperatur von 32°,4, bei der Glaubersalz, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, sich in Thenardit Na_2SO_4 verwandelt[2], wird durch die begleitenden Salzvorkommen herabgedrückt. Welche dabei in Frage kommen, ist in Fig. 28 ersichtlich, welche die Paragenese bei 25° zum Ausdruck bringt. Vier Temperaturen kommen also in Frage, bei welchen Glaubersalz sein Kristallwasser verliert: in Anwesenheit von bzw. Chlornatrium allein in C, oder dies in Begleitung von Glaserit in G, von Astrakanit in H, schließlich von beiden in S. Alle lassen sich in Beckmanns Gefrierapparat als Schmelz- oder Erstarrungstemperaturen bestimmen, und diejenige bei Anwesenheit von Chlornatrium allein wurde schon früher auf 17°,9 festgestellt[3]. Bei Mitanwesenheit von Glaserit ergab sich 16°,3, von Astrakanit 15°,3, von beiden 13°,7. Was die Mengenverhältnisse betrifft, so eignet sich am besten die an den betreffenden Körpern für 25° bestimmte gesättigte Lösung und so viel anhydrisches Natriumsulfat, als sich damit zu einer dickflüssigen Masse mischen läßt.

Aus den erhaltenen Daten geht hervor, daß Glaubersalz von unterhalb 17°,9 an auftritt, während Thenardit von oberhalb 13°,7 an sich bilden kann.

B. Fortfallen von Magnesiumsulfathexahydrat (13°) und Kieserit (18°).

Bei abnehmender Temperatur entwickelt sich das Gebiet vom Magnesiumsulfatheptahydrat auf Kosten desjenigen von Hexahydrat, und letzteres ver-

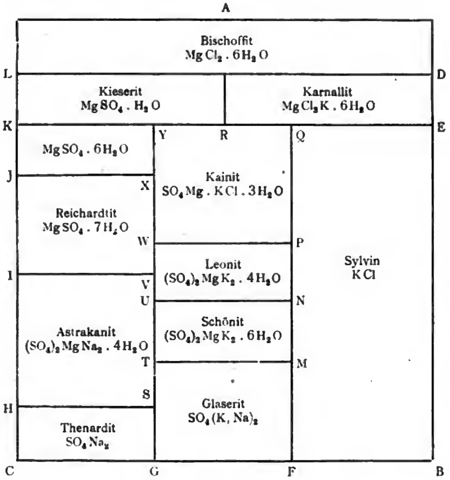
[1] Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen von J. H. van't Hoff, Braunschweig 1905.

[2] Richards, Zeitschrift für physikal. Chemie, 26, 698.

[3] Seite 66.

drängt gleichzeitig den Kieserit, bis erst Kieserit, dann das Hexahydrat fortfällt im Kristallisationsendpunkt Z (bei Anwesenheit von Chlornatrium, Karnallit und Magnesiumchlorid). Die Verwandlung von Hepta- in Hexahydrat ließ sich im Beckmann verfolgen an einer Mischung von 50gr Hepta- und 10gr Hexahydrat, 20gr Magnesium- und 5gr Natriumchlorid; sie findet bei 13° statt.

Fig. 28.



Hieraus läßt sich die sonst sehr schwer direkt zu bestimmende Bildungstemperatur des Kieserits abschätzen, indem nach früherem[1] die Wasserabgabe durch Hepta- und Hexahydrat in I (bei Anwesenheit von Chlornatrium und Astrakanit) bei den um 4°5 verschiedenen Temperaturen von 35°5 und 31° stattfindet. Kieserit würde demnach von Temperaturen oberhalb 18° an auftreten.

[1] Seite 265.

C. Fortfallen von Leonit (18°).

Beim Fortfallen von Leonit treten ganz eigentümliche Verhältnisse auf, die damit zusammenhängen, daß auf der Grenzlinie WP ein Tensionsmaximum liegt. Die Lösung enthält dort der quantitativen Zusammensetzung nach, Kainit und Magnesiumchlorid, während in P und W Überschuß an Chlorkalium bzw. Magnesiumsulfat vorliegt. Bei Temperaturen unterhalb 25° wird also das Leonitfeld allmählich kleiner werden zugunsten desjenigen von Schönit und schließlich in zwei kleine Dreiecke auseinanderfallen mit Eckpunkten in W und P. Indem in W die Tension noch eine etwas kleinere ist als in P, wie das Tensimeter zeigte (bei 25° ein Millimeter Differenz in Paraffinöl), wird das Endstadium sich in W abspielen. Es wurde für P bestimmt, und die erreichbare Schärfe war nicht derart, daß noch eine weitere Bestimmung in W Wert hätte. Ein Dilatometer, das in Anbetracht der Zusammensetzung in P eine Mischung von 20gr Schönit, 3gr Leonit, 5gr Kainit, 0,2gr Chlorkalium und 0,4gr Chlornatrium enthielt, zeigte bei 20° eine regelmäßige Volumenzunahme, entsprechend Anstieg des Niveaus in der Kapillare von fünf Millimetern in acht Tagen; bei 15° sank dasselbe um sechs Millimeter in zwei Tagen. Weder bei 17° noch bei 19° fand in längerer Zeit Veränderung statt, so daß für die Umwandlungstemperatur 18° anzunehmen ist.

D. Fortfallen von Astrakanit (4,5°).

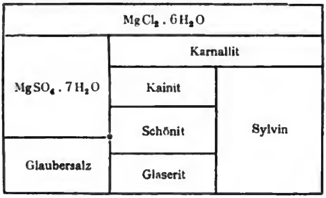
Bei Temperaturen unterhalb 25° kommt das Auftreten von Astrakanit zum Abschluß, indem statt dessen Magnesiumsulfat und Glaubersalz entstehen. Die bezügliche untere Temperaturgrenze zeigt sich in der Lösung mit höchster Maximaltension, in V also bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium und Schönit, der unterhalb 18° den Leonit ganz verdrängt hat.

Bei Aufnahme dieser Versuche mit dem Beckmann zeigte sich beim Arbeiten mit Astrakanit allein bzw. mit der Mischung von Magnesiumsulfat und Glaubersalz zu gleichen Teilen, daß zunächst eine instabile Form entsteht mit einer Bildungstemperatur von 24,2°; dieselbe besteht aus dünnen Plättchen und macht die halb geschmolzene Masse ziemlich konsistent. Innerhalb 24 Stunden hat dieselbe dem Astrakanit Platz gemacht, der sich besser absetzt und nunmehr die bekannte Bildungstemperatur von 20,6° aufweist.

Das Temperaturminimum in V wurde ermittelt mit einer Mischung von 43gr Magnesiumsulfat, 26gr Glaubersalz, 10gr Chlornatrium, 5gr Schönit und 18gr Wasser; beim Erwärmen folgt auf eine Teilschmelzung ein Festwerden durch Bildung der erwähnten Verbindung, die am nächsten Tag durch Astrakanit ersetzt ist. Die gesuchte Temperatur zeigt sich in der bekannten Weise

nach Unterkühlung bei 4°5, und der vorhandene Schönit, worüber einige Zweifel bestehen können, ist mikroskopisch leicht erkennbar.

Fig. 29.



E. Paragenetische Tafel für 4°5.

Durch das sukzessive Fortfallen von vier Salzmineralien, Leonit, Thenardit, Hexahydrat und Kieserit, an deren Stelle nur ein einziges, das Glaubersalz, neu auftritt, gestalten sich die paragenetischen Verhältnisse bei 4°5 sehr einfach, wie die Fig. 29 wiedergibt. Die Stelle, an der Astrakanit fortgefallen ist, wird durch einen kleinen Kreis angedeutet.

XL. Existenzgrenze von Tachhydrit.

Bei einer früheren Gelegenheit[1] wurde festgestellt, daß Tachhydrit sich bei 22° aus Magnesium- und Kalziumchlorid bildet:

$$2MgCl_2 \cdot 6H_2O + CaCl_2 \cdot 6H_2O = Mg_2Cl_6Ca \cdot 12H_2O + 6H_2O$$

und daß diese Temperatur von den sonstigen Salzvorkommen praktisch unabhängig ist.

Die Aufgabe, welche nunmehr vorlag, war, das Gebiet des Tachhydrits für 25° zu umgrenzen, was in der erwähnten Arbeit nur bei der alleinigen Berücksichtigung von Magnesium- und Kalziumchlorid geschah, mit folgenden Ergebnissen, welche sich auf die Grenzlösungen beziehen:

Sättigung an:	Mol. auf 1000 Mol. H_2O	
	$MgCl_2$	$CaCl_2$
a. $MgCl_2 . 6H_2O$	108	
b. $MgCl_2 . 6H_2O$, Tachhydrit	51.5	90.5
c. $CaCl_2 . 6H_2O$, Tachhydrit	34	119
d. $CaCl_2 . 6H_2O$		133

Bei den nunmehr auszuführenden Bestimmungen, welche bezweckten, die Existenzgrenzen für die natürliche Bildung kennen zu lernen, war nötig, das Chlornatrium und Chlorkalium mitzuberücksichtigen, mit der alleinigen Einschränkung, daß an ersterem immer Sättigung besteht. Am einfachsten geschieht dies, falls das Schema für die Sättigung an Chlornatrium und die Magnesium-, Kaliumchloridkombinationen zugrunde gelegt wird, welche folgende Tabelle enthält[2]:

Sättigung an Chlornatrium und:	Mol. auf 1000 Mol. H_2O		
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$
O. Ohne weiteres	55.5		
A. $MgCl_2 . 6H_2O$	1		106
B. Chlorkalium	44.5	19.5	
D. $MgCl_2 . 6H_2O$, Karnallit	1	0.5	105
E. Chlorkalium, Karnallit	2	5.5	70.5

Die Aufgabe wird nunmehr, festzustellen, welche neue konstanten Lösungen aus den eben erwähnten entstehen, falls Chlorkalzium eingetragen wird und

---

[1] Seite 34.

[2] J. H. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Vieweg 1905, S. 35.

die vorhandenen Bodenkörper als solche überschüssig bestehen bleiben, bis in irgendeiner Form das Kalzium sich ausscheidet und so wiederum konstante Zusammensetzung eintritt.

A. Das Gebiet von Chlorkalziumtetrahydrat.

Um die Untersuchung nicht unnötig mit Nebensachen zu verquicken, ist zunächst festgestellt, welche Rolle das Chlorkalziumtetrahydrat, welches bei 29°.53 aus dem Hexahydrat entsteht, bei 25° spielt. Schon früher[1] wurde diesbezüglich bestimmt, daß Anwesenheit von Tachhydrit die Bildungstemperatur auf 25° herabsetzt und also jedenfalls mit dem Tetrahydrat zu rechnen ist. Durch eine Reihe von Beckmann-Bestimmungen wurde deshalb die in Frage kommende Erniedrigung zunächst ermittelt:

Bei Anwesenheit von NaCl und:	Erniedrigung
1. Ohne weiteres	0.2°
2. Chlorkalium	2.8
3. Chlorkalium und Karnallit	3.2
4. Tachhydrit	4.65
5. Tachhydrit und Karnallit	4.71

Nur bei Anwesenheit von Tachhydrit (und Chlornatrium) sinkt also die Bildungstemperatur um ein geringes unterhalb 25° auf bzw. 29.53 — 4.65 = 24.88 und 29.53 — 4.71 = 24.82. Das Tetrahydrat nimmt demnach ein kleines Gebiet auf der Tachhydrithexahydratgrenze ein, so klein jedoch, daß dessen Größebestimmung kaum durchführbar ist und deshalb das Gebiet nur in der graphischen Darstellung als ein Doppelstreifen zwischen Tachhydrit und Hexahydrat angedeutet werden wird.

B. Die konstanten Lösungen.

(Alle gesättigt an Chlornatrium.)

Sättigung an Kalziumchlorid.

Das Kalzium wurde als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen, mit dem Resultat in zwei Bestimmungen von 44.83 und 44.88 Prozent $CaCl_2$; das Natrium wurde einmal als Sulfat, einmal als Chlorid gewogen, mit dem Resultat in beiden Fällen von 0,44 Prozent NaCl. Daraus berechnet sich die Zusammensetzung der Lösung auf:

$$1000H_2O\ 133.1CaCl_2\ 1.2Na_2Cl_2,$$

[1] Seite 34.

abgerundet auf halbe Moleküle (bzw. Doppelmoleküle):

$$1000H_2O\ 133CaCl_2\ 1Na_2Cl_2.$$

Dieses Ergebnis erlaubt eine Vereinfachung in bezug auf das Natriumchlorid in den weiter zu untersuchenden Lösungen. Dieselbe kleine Menge, $1Na_2Cl_2$ auf $1000H_2O$, wurde nämlich auch bei Sättigung an Magnesiumchlorid gefunden[1], und da alle weitere Lösungen zwischen der obigen und dieser liegen, kann auch dafür dieselbe kleine Natriumchloridmenge angenommen werden, die also weiter nicht bestimmt wurde.

Sättigung an Kalzium- und Kaliumchlorid.

Die Kalziumbestimmung ergab in drei Proben 45.08, 45.01 und 45 Prozent $CaCl_2$; die Kaliumbestimmung als Perchlorat in zwei 4.5 und 4.6 Prozent KCl, entsprechend:

$$1000H_2O\ 145.9CaCl_2\ 11K_2Cl_2\ 1Na_2Cl_2.$$

Sättigung an Kalzium-, Kaliumchlorid und Karnallit.

Die Bestimmung des Kalziums ergab in zwei Proben 43.97 und 43.95 Prozent $CaCl_2$; diejenige des Kaliums 4.03 und 3.78 Prozent KCl; die Magnesiumbestimmung als Pyrophosphat ergab 1.29 Prozent $MgCl_2$; entsprechend:

$$1000H_2O\ 141.3CaCl_2\ 4.8MgCl_2\ 9.3K_2Cl_2\ 1Na_2Cl_2.$$

Sättigung an Chlorkalziumtetrahydrat und Tachhydrit.

Zwei Kalziumbestimmungen ergaben 38.48 und 38.58 Prozent $CaCl_2$; zwei Magnesiumbestimmungen 9.74 und 9.49 Prozent $MgCl_2$; entsprechend:

$$1000H_2O\ 121.4CaCl_2\ 35.3MgCl_2\ 1Na_2Cl_2.$$

Sättigung an Chlorkalziumtetrahydrat, Tachhydrit und Karnallit.

Die Bestimmungen von Kalzium ergaben 38.32 und 38.25 Prozent $CaCl_2$; von Magnesium 9.37 und 9.26 Prozent $MgCl_2$; von Kalium 0.89 Prozent KCl; entsprechend:

$$1000H_2O\ 121.5CaCl_2\ 34.4MgCl_2\ 2.1K_2Cl_2\ 1Na_2Cl_2.$$

---

[1] Siehe S. 283.

Sättigung an Tachhydrit und Magnesiumchlorid.

Die Kalziumbestimmungen ergaben 30.32 und 30.41 Prozent $CaCl_2$; Magnesium 14.81 Prozent $MgCl_2$, entsprechend:

$$1000H_2O\ 90.5CaCl_2\ 51.4MgCl_2\ 1Na_2Cl_2.$$

Sättigung an Tachhydrit, Magnesiumchlorid und Karnallit.

Kaliumgehalt nicht bestimmbar, die Lösung fällt also mit der vorigen zusammen.

C. Zusammenstellung und graphische Darstellung.

Es seien nun die obigen Resultate, unter Abrundung auf halbe Moleküle (bzw. Doppelmoleküle) zusammengestellt:

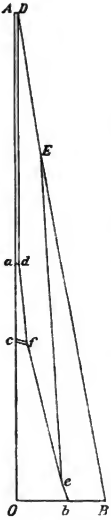


Fig. 30.

Sättigung an Natriumchlorid und:	In Mol. auf 1000 Mol. H_2O			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2
O. Kalziumchlorid	133			1
A. Magnesiumchlorid		106		1
a. Magnesiumchlorid, Tachhydrit	90.5	51.5		1
B. Kaliumchlorid			19.5	44.5
b. Kaliumchlorid, Kalziumchlorid	146		11	1
D. Magnesiumchlorid, Karnallit		105	0.5	1
d. Magnesiumchlorid, Karnallit, Tachhydrit	90.5	51.5		1
E. Karnallit, Chlorkalium		70.5	5.5	2
e. Karnallit, Chlorkalium, Kalziumchlorid	141.5	5	9.5	1
c. Tachhydrit, Chlorkalzium	121.5	35.5		1
f. Tachhydrit, Chlorkalzium, Karnallit	121.5	34.5	2	1

Diese Daten sind mit den entsprechenden Buchstaben in der nebenstehenden Fig. 30 graphisch wiedergegeben, unter Fortlassung von Natrium- und Kalziumchlorid in den Ordinaten.

Durch geeignete Verbindung der auf dieselben Bodenkörper sich beziehenden Punkte entstehen folgende Felder:

Chlorkalziumhexahydrat: *Obefc.*	Tetrahydrat: Doppelstreifen *cf.*
Chlorkalium: *BEeb.*	Chlormagnesium: *ADda.*
Karnallit: *DEefd.*	Tachhydrit: *adfc.*

Als Bemerkung sei hinzugefügt, daß Tachhydrit und Chlorkalium sich gegenseitig ausschließen, sich mit andern Worten in Karnallit und Chlorkalzium verwandeln.

XLI. Die Bildungstemperatur des Kaliumpentakalziumsulfats.

Inwieweit das Auftreten der Kalksalze in den Salzablagerungen eine Temperaturandeutung enthält, ist schon für Tachhydrit und Anhydrit festgestellt. Ersterer bildet sich aus Kalzium- und Magnesiumchlorid bei 22°, unabhängig von den begleitenden Salzen[1]; letzterer aus Gips bei 60°, welche Temperatur jedoch stark von den begleitenden Salzen beeinflußt wird, so daß Chlornatrium allein dieselbe schon auf 35° herabdrückt, Chlormagnesium weit unterhalb 0°.[2] Vom Syngenit hat sich inzwischen gezeigt, daß derselbe auch ohne begleitende Salze von den tiefsten Temperaturen an aus Gips und Kaliumsulfat entsteht und sein Auftreten also keine Temperaturandeutung enthält. Das vor kurzem beschriebene Kaliumpentakalziumsulfat[3] zeigt dagegen eine Bildungstemperatur unweit 32°, wie aus den nachstehenden Versuchen hervorgeht.

Die Entstehung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$K_2Ca(SO_4)_2H_2O + 4CaSO_4 \cdot 2H_2O = K_2Ca_5(SO_4)_6H_2O + 8H_2O$$

aus Syngenit und Gips unter Wasserabspaltung und wurde bei einer früheren Gelegenheit noch bei 83° von Geiger beobachtet[4], während bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings langsam, das umgekehrte stattfindet. Zwischen beiden liegt also die zu bestimmende Umwandlungstemperatur.

Die Anwendung des Dilatometers erlaubte schon, die Grenzen bedeutend einzuschränken. Beschickt mit einer Mischung von Syngenit und Gips (am besten in der reaktionsfähigen Form, wie man denselben aus Alabastergips und überschüssigem Wasser erhält) im Molekularverhältnis 1 : 4, unter Zusatz von einer kleinen Menge Pentasulfat, und mit einer Lösung $1000H_2O\ 3.5K_2SO_4$ (welche bei 25° mit Gips und Syngenit in Gleichgewicht ist[5]; bei 60° steigt das Kaliumsulfat auf 5 Mol.) als Sperrflüssigkeit, zeigte sich die Pentasulfatbildung durch eine bedeutende Ausdehnung. In der bekannten Weise arbeitend, war es dadurch möglich, die gesuchte Temperatur zwischen 25° und 50° einzuschränken:

[1] Seite 34.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie (1903) 45, 257.

[3] Seite 275.

[4] Darstellung und Bildungsverhältnisse des Krugits, Inauguraldissertation, Berlin 1904.

[5] Seite 150.

bei 50° Niveausteigung von 2mm in 50 Stunden;
bei 25° Niveausenkung von 2mm5 in 33 Stunden.

Da ohne sehr bedeutenden Zeitaufwand weitere Einschränkung der Temperaturgrenzen nicht möglich war, wurde als zweite Methode die Löslichkeitsbestimmung benutzt, die sich in diesem Fall sehr einfach gestaltet. Die beiden Lösungen nämlich, gesättigt an Pentasulfat und, einerseits Gips, andererseits Syngenit, die bei der Umwandlungstemperatur zusammenfallen, sind Lösungen von Kaliumsulfat neben unwesentlichen Gipsmengen. Bei 83° liegen dieselben nach den erwähnten Versuchen von Geiger ziemlich auseinander:

Pentasulfat und Gips (Anhydrit):	$1000H_2O$ $1.3K_2SO_4$;
Pentasulfat und Syngenit:	$1000H_2O$ $9.9K_2SO_4$.

Bei 60° fanden wir dann:

Pentasulfat und Gips:	$1000H_2O$ $2.4K_2SO_4$;
Pentasulfat und Syngenit:	$1000H_2O$ $6.8K_2SO_4$.

Die Werte sind also einander bedeutend nähergerückt, und eine Extrapolation zeigt, daß die gesuchte Temperatur noch unterhalb 40° liegt, was der direkte Versuch bestätigte:

Pentasulfat und Gips:	$1000H_2O$ $3.8K_2SO_4$;
Pentasulfat und Syngenit:	$1000H_2O$ $4.4K_2SO_4$.

Die Temperatur, bei der die Lösungen zusammenfallen, ließ sich dann sehr scharf mit dem Bremer-Frowein schen Differentialtensimeter feststellen. Offenbar handelt es sich ja um zwei Kaliumsulfatlösungen, deren Zusammensetzung bei einer zwischen 40° und 25° liegenden Temperatur gleich wird, und beim Überschreiten dieser Temperaturgrenze einen Unterschied im umgekehrten Sinne zeigt, falls es gelingt, den Zerfall des Pentasulfats vorzubeugen, was bei der großen Zähigkeit dieses Körpers ohne weiteres geschieht. Diese Erscheinung muß sich in den Tensionen widerspiegeln.

So wurde dann das Differentialtensimeter, einerseits mit Pentasulfat und Gips, andererseits mit Pentasulfat und Syngenit, beschickt, beiderseits angefeuchtet mit einer Lösung $1000H_2O$ $4K_2SO_4$, unter Anwendung von Paraffinöl als Meßflüssigkeit. Die erwartete Erscheinung zeigte sich sehr scharf durch einen Überdruck von mehreren Zentimetern in entgegengesetztem Sinne, je nach der Temperatur. Gleichheit besteht zwischen 31° und 32°, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht:

bei 31°1 Überdruck auf der Syngenitseite von 4mm5;
„ 32°2 „ „ „ Gipsseite von 6mm.

Das Tensimeter war auch nach längerer Zeit noch im gleichen Zustand, und ein paar Monate nach der obigen Bestimmung wurde mit demselben 31°8 als Umwandlungstemperatur festgestellt.

Die Löslichkeitsbestimmung entsprach dem Ergebnis des Tensimeterversuchs vollständig, indem die Löslichkeit von Pentasulfat, Syngenit und Pentasulfat, Gips (sowie auch Syngenit, Gips) bei 31°8 denselben Wert $1000H_2O\ 3.7K_2SO_4$ aufweist.

Um den Einfluß anderer Salze auf diese Umwandlungstemperatur vollständig übersehen zu können, ist nunmehr die Gleichgewichtstension in der Umwandlung:

$$K_2Ca(SO_4)_2H_2O + 4CaSO_4 \cdot 2H_2O = K_2Ca_5(SO_4)_6H_2O + 8H_2O$$

ermittelt. Für die Umwandlungstemperatur entspricht derselben die Tension der erwähnten Kaliumsulfatlösung. Letztere wurde deshalb bestimmt.

Die dazu verwendeten Tensimeter enthielten einerseits Wasser, andererseits bzw. Pentasulfat, Syngenit und Pentasulfat, Gips, angefeuchtet mit der letzterwähnten Kaliumsulfatlösung. Bei 31°8 wurde eine Tensionsdifferenz von bzw. $4^{mm}.5$ und $4^{mm}.4$ Paraffinöl beobachtet, was beim spezifischen Gewicht 0.86 des letzteren bei 31°8, in Quecksilber

$$\frac{4.45 \cdot 0.86}{13.59} = 0^{mm}.28$$

entspricht. Indem die Tension des Wasserdampfs $34^{mm}.97$ bei 31°8 beträgt, ist die gesuchte Gleichgewichtstension bei der erwähnten Temperatur $34^{mm}.7$.

Zum selben Schluß führt eine Rechnung, welche nach Raoult die Tensionserniedrigung ergibt, unter Berücksichtigung, daß der i-Wert für die betreffende Kaliumsulfatlösung nach dem Gefrierpunkt 2.2 beträgt[1]:

$$\frac{34.97 \cdot 3.7 \cdot 2.2}{1000} = 0.28$$

Um auch bei einer zweiten Temperatur diese Gleichgewichtstension und so durch Rechnung für zwischenliegende Temperaturen kennen zu lernen, wurde die Umwandlungserscheinung bei einer durch einen Fremdkörper veranlaßten tieferen Umwandlungstemperatur verfolgt; als solcher zeigte sich Weinsäure geeignet.

Ein Differentialtensimeter, in der früheren Weise beschickt, unter Zusatz von Weinsäure und angefeuchtet mit gesättigter Weinsäurelösung in den beiden Abteilungen, zeigte einen Tensionsschnittpunkt, also eine Umwandlungstemperatur bei —2°2.

[1] **Arrhenius**, Zeitschr. für physik. Chemie (1888) **2**, 496.

Die Tension der Lösung bei dieser Temperatur wurde bestimmt, indem einerseits ein Tensimeter mit der obigen Füllung gegen Phosphorpentoxyd, andererseits eines mit Wasser gegen Phosphorpentoxyd beschickt wurde, mit Paraffinöl als Meßflüssigkeit. Der Quotient beider Tensionen zeigte sich zwischen 8° und 0°,3 von der Temperatur unabhängig als 1.36. Indem die Tension des Wassers $3^{mm},9$ bei — 2°,2 beträgt, ist die gesuchte Gleichgewichtstension:

$$\frac{3.9}{1.36} = 2^{mm},87.$$

Um auch für andere Temperaturen dieselbe zu kennen, ist die Beziehung:

$$\frac{dl \, . \, p}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

benutzt, unter Anwendung, einerseits auf die eben erwähnte Tension p_s, anderseits auf diejenige des Wassers p_w; durch Subtraktion entsteht dann:

$$\frac{dl \, . \, p_s}{dT} - \frac{dl \, . \, p_w}{dT} = \frac{q_s - q_w}{2T^2}$$

oder, nach Integration, unter Annahme der Konstanz von $q_s - q_w$ und Einführung von gewöhnlichen Logarithmen:

$$\log \, . \, p_s - \log \, . \, p_w = B - \frac{A}{T}.$$

Die zwei obigen Bestimmungen ergeben:

$$A = 315.7 \qquad B = 1.0325.$$

Die nunmehrige Bekanntheit der Gleichgewichtstension erlaubt, das Auftreten des Pentasulfats auch bei Anwesenheit beliebig anderer Körper zu überblicken. Aus Syngenit und Gips wird dasselbe sich bilden in jeder Lösung, die eine kleinere Tension als diese Gleichgewichtstension bei der betreffenden Temperatur aufweist.

In erster Linie geht daraus hervor, daß bei 25° in den Salzlagern Pentasulfat durchweg zwischen Syngenit und Gips bzw. Anhydrit auftreten muß. Die Gleichgewichtstension ist 22^{mm} bei 25°. Sämtliche Lösungen, die im früheren Diagramm[1] mit Syngenit und Gips in Berührung sind, haben aber eine bedeutend kleinere Tension; die höchste, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Syngenit, Gips, Chlornatrium und Glauberit (a im betreffenden Diagramm), beträgt nur $17^{mm},7$.

Da das Gebiet des Pentasulfats bei 25° immerhin ein wenig ausgedehntes ist, dürfte das durch die nachstehende Fig. 31 (von der früheren[2] nur durch

[1] Figur 1, Tafel 6..

[2] Seite 246.

Zusatz von der Grenzlinie ac abweichend) dargestellte Diagramm ein Bild der Paragenese darbieten:

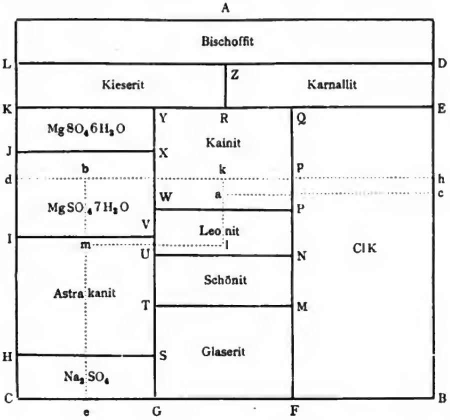


Fig. 31.

Anhydrit	Adh
Glauberit	Cdbe
Syngenit	Bemlac
Polyhalit	mbkl
Pentasulfat	achk

Bei ansteigender Temperatur dehnt sich das Gebiet des Pentasulfats aus; umgekehrt bei abnehmender, jedoch nicht derart, daß diese Verbindung ganz zum Verschwinden kommt. Dies würde der Fall sein in Berührung mit der Lösung kleinster Tension, in p, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium, Kainit und Chlorkalium; jedoch behält auch diese Lösung bei den tiefsten Temperaturen eine Tension, die kleiner als die Gleichgewichtstension ist.

Somit würde dieses als Mineral noch nicht aufgefundene Salz überall dort zu erwarten sein, wo Syngenit und Gips bzw. Anhydrit nebeneinander vorkommen, oder vielmehr sich zwischen diesen einschieben.

XLII. Die Bildung von Glauberit.

Indem früher nachgewiesen wurde, daß der Glauberit zu denjenigen Kalkmineralien gehört, die schon bei 25° auftreten[1], ist nunmehr dessen Bildungstemperatur genau festgestellt, zunächst ohne Berücksichtigung der begleitenden Salzmineralien.

A. Bildung von Glauberit bei 29°.

Der Glauberit, als Doppelverbindung von Kalzium- und Natriumsulfat, kann unter Austreten von Wasser aus beiden entstehen:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = CaNa_2(SO_4)_2 + 12H_2O$$

und sich umgekehrt, je nach der Temperatur, unter Wasseraufnahme darin verwandeln.

Letztere Erscheinung zeigt sich durch ein bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit stattfindendes Abbinden einer Mischung von gepulvertem Glauberit und der entsprechenden Wassermenge. Daß es sich dabei um Bildung von Gips und Glaubersalz handelt, zeigt sich mikroskopisch, besonders wenn etwas mehr als die theoretische Wassermenge benutzt wird, so daß Gelegenheit zur Kristallbildung besteht. Auch makroskopisch sind dann die beiden Umwandlungsprodukte leicht zu isolieren.

Die umgekehrte Erscheinung, die Bildung von Glauberit aus den Bestandteilen, wird getrübt durch das Auftreten eines anderen Körpers, dem schon Fritzsche bei der ersten Darstellung des Glauberits begegnete[2] und den er als $CaNa_2(SO_4)_2 2H_2O$ beschrieb. Seine äußere Ähnlichkeit mit Syngenit (feine Nadeln oder Fasern mit Asbestglanz, die eine große Flüssigkeitsmenge verfilzen können) legt aber die Vermutung nahe, daß nur ein Molekül Kristallwasser vorhanden ist wie im Syngenit selbst, und so wird diese Verbindung kurz als Natriumsyngenit bezeichnet werden. Auf eine direkte Entscheidung wurde verzichtet, da der Körper schwer ganz von der Mutterlauge zu trennen ist und auch für den vorliegenden Zweck, die Verfolgung der stabilen Verhältnisse, weniger wichtig ist, indem Natriumsyngenit schon bei seiner Bildungstemperatur sich instabil zeigt und allmählich in Glauberit verwandelt.

[1] Seite 114.

[2] Journal für praktische Chemie 1857, 291.

Die Bildungstemperatur von Natriumsyngenit läßt sich im Beckmann an einer Mischung von Glaubersalz (70^{gr}), Gips (27^{gr}) und Wasser (30^{gr}) verfolgen. Zunächst zeigt sich die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes bei 32°,4; durch Erwärmen auf etwa 60° entsteht dann der Natriumsyngenit und macht ohne den erwähnten Zusatz von Wasser die ganze Masse fest. Wenn man in bekannter Weise arbeitet, zeigt sich jetzt nach Unterkühlung eine Umwandlungstemperatur bei 30°,2.

Eine dritte Erscheinung tritt auf, falls die Masse nunmehr auf etwa 100° erhitzt wird: die feinen Fasern verwandeln sich allmählich in Glauberit, der sich leicht absetzt, und die Umwandlungstemperatur ist wiederum gesunken, läßt sich jedoch im Beckmann nicht mehr scharf bestimmen, weil die Umwandlung sich zu langsam vollzieht. So wurde denn das Dilatometer verwendet und angefüllt mit einer aus Glauberit und Wasser erhaltenen Mischung von Glaubersalz und Gips. Indem man in gewöhnlicher Weise arbeitet, zeigt eine allmähliche Ausdehnung bei 30° (6^{mm} Niveausteigung in 22 Stunden) die Glauberitbildung an, eine Kontraktion bei 28° (5^{mm} Niveausenkung in 22 Stunden) das umgekehrte, und so liegt die gesuchte Umwandlungstemperatur bei 29°.

Drei Erscheinungen begleiten sich also fast unmittelbar:

1. Entwässerung von Glaubersalz (Thenarditbildung) bei 32°,4;
2. Bildung von Natriumsyngenit bei 30°,2;
3. Glauberitbildung bei 29°.

B. Bildungstemperatur von Glauberit bei der natürlichen Ausscheidung (10°).

Die oben erwähnte Bildungstemperatur von Glauberit (29°) wird bei der natürlichen Ausscheidung durch die begleitenden Salze erniedrigt, und so sei zunächst die frühere paragenetische Tafel Fig. 32 angeführt, welche die möglichen Kombinationen bei 25° wiedergibt. Das Glauberitfeld zeigt sich dort als C e b d.

Es handelt sich nun darum, zu verfolgen, welche Verwandlungen sich in diesem Gebiet bei Abkühlung in Berührung mit der Lösung zeigen und bei welcher Temperatur schließlich, unter Abspaltung in Glaubersalz und Gips, der Glauberit zum Fortfallen kommt.

Diese Aufgabe wird wesentlich dadurch erleichtert, daß nach dem Obigen die nicht so leicht zu verfolgende Glauberitspaltung von zwei Erscheinungen fast unmittelbar begleitet wird, die sich viel leichter fassen lassen.

Die erstere von diesen, die Verwandlung von Thenardit in Glaubersalz und umgekehrt, sei zunächst verfolgt. Sie spielt sich auf dem Gebiet C H S G

ab, und die bezüglichen Bestimmungen sind schon früher erwähnt[1]. Dieselben ergaben, daß die Glaubersalzbildung erfolgt bei Anwesenheit von:

1. Chlornatrium (in C) bei 17°9,
2. Chlornatrium und Glaserit (in G) bei 16°3,
3. Chlornatrium und Astrakanit (in H) bei 15°3,
4. Chlornatrium, Glaserit und Astrakanit (in S) bei 13°7.

Vorübergehend sei bemerkt, daß diese Zahlen eine Regelmäßigkeit zeigen, auf die nachher zurückzukommen ist; derselbe Körper veranlaßt nämlich die-

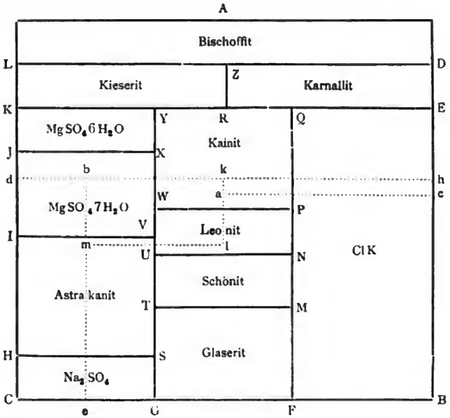


Fig. 32.

selbe Erniedrigung in verschiedenen Fällen: Glaserit das eine Mal von 17°9 auf 16°3, also 1°6; das andere Mal von 15°3 auf 13°7, also ebenfalls 1°6. Astrakanit drückt in beiden Fällen die Temperatur um 2°6 herab.

Gleichzeitig geht aus den obigen Daten hervor, daß die Bildungstemperatur des Glauberits wahrscheinlich unterhalb 13°7, der tiefsten der erwähnten Temperaturen, liegt. Deshalb sei zunächst eine paragenetische Tafel (Fig. 33) für etwa 10° gegeben unter Annahme, daß der Glauberit dann fortgefallen ist. Nach

[1] Seite 173.

früherem[1] ist dann das Bild wesentlich vereinfacht durch Fortfallen von Kieserit, Hexahydrat und Schönit; dann ist auch die Grenzlinie zwischen Gips und Glauberit db verschwunden, Thenardit (Na_2SO_4) ist durch Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) ersetzt.

Das Gebiet von Gips (und Anhydrit) erstreckt sich jetzt oberhalb und links von e b h. Dort, wo in diesem Gebiet Gips und Glaubersalz zusammentreffen, also in C e f H, ist zunächst die Bildung von Glauberit zu erwarten, und zwar zuerst in Berührung mit derjenigen Lösung, welche die größte wasser-

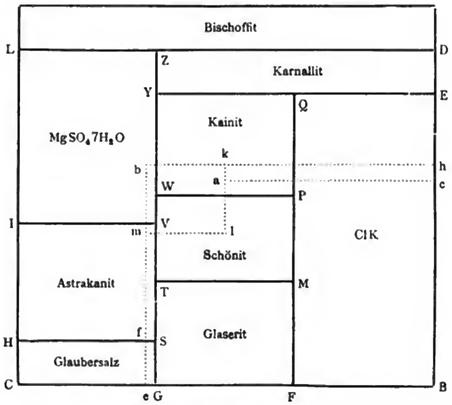


Fig. 33.

entziehende Wirkung, also die kleinste Tension aufweist. Dieselbe befindet sich in f, schon aus dem Grund, weil hier Sättigung an den fünf Körpern besteht, Chlornatrium, Glaubersalz, Astrakanit, Gips und Syngenit, von denen in C nur drei, in e und H nur vier vertreten sind. Ein weiterer Schritt wurde dann getan durch Bestimmung der Temperatur, bei der Natriumsyngenit, bei Anwesenheit von Chlornatrium, also in C, sich bildet. Eine thermometrische Bestimmung mit 70^{gr} Glaubersalz, 13^{gr} Chlornatrium (welche Mischung 17°9 als Umwandlungstemperatur aufwies) und 20^{gr} Gips ergab für den gesuchten Wert 15°3. Auch hier zeigt sich die schon oben betonte Gleichheit in Temperaturdifferenz:

[1] van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1903. 63.

die Verwandlung von Glaubersalz findet ohne Chlornatrium bei 32°4, die Bildung von Natriumsyngenit bei 30°2 statt, also eine Differenz von 2.2; mit Chlornatrium sind die bzw. Zahlen 17°9 und 15°8, entsprechend einer Differenz von 2°1. Höchstwahrscheinlich liegt also die entsprechende Temperatur bei H, unter dem Einfluß von Astrakanit, nach Obigem um 2°6 tiefer, also unweit 13°2. In Punkt f, der so nahe an S liegt, daß weder Tension (wie eigens bestimmt) noch Analyse[1] eine wesentliche Differenz zeigen, ist entsprechend eine um 1°6 tiefere Temperatur, also 11°6, zu erwarten. Danach liegt die um 1°2 tiefere untere Bildungstemperatur von Glauberit unweit 10°, wie auch folgende Tabelle zum Ausdruck bringt:

Bildung von:		bei Anwesenheit von: ClNa. (in C)	ClNa, Glas. oder Syng. (in g oder e)	ClCa, Astr. (in H)	ClNa, Astr., Glas. oder Syng. (in S oder f)
Thenardit	32°4	17°9	16°3	15°3	13°7
Natriumsyngenit	30°2	15°8	(14°2)	(13°2)	(11°6)
Glauberit	29°	(14°8)	(13°)	(12°)	(10°4)

Die erwartete untere Grenze von 10° für die Glauberitbildung wurde durch einen Dilatometerversuch bestätigt. Unter Berücksichtigung, daß bei der Verwandlung sich eine zwischen H und S liegende Lösung:

$$1000H_2O\ 44Na_2Cl_2\ 4K_2Cl_2\ 17MgSO_4\ 5Na_2SO_4$$

bildet und also eine Reaktion sich abspielt, entsprechend:

$$76Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + 88CaSO_4 \cdot 2H_2O + 48Na_2Cl_2 + CaK_2(SO_4)_2H_2O$$
$$+ 17MgNa_2(SO_4)_2\,4H_2O = 92CaNa_2(SO_4)_2 + \text{Lösung}$$

wurde ein Dilatometer mit einer Mischung von 4gr9 Glaubersalz, 3gr Gips, 1gr1 Chlornatrium, 0gr3 Syngenit, 1gr1 Astrakanit und extra 1gr Glauberit angefüllt.

Der ursprüngliche Niveaustand war:

$$N_1 = 54.5 + 2.4\,t,$$

während die Bildung des Glauberits eine Steigerung von 27 an der Millimeterskala aufwies. Nachdem nunmehr die Verwandlung etwa zur Hälfte sich vollzogen hatte, wurde das Dilatometer in einem großen Wasserreservoir im Freien aufgestellt, unter täglicher Beobachtung. Das Resultat ist in folgender Tabelle enthalten, unter Umrechnung des Niveaustands auf 10°.

---

[1] Seite 173.

Datum	Temperatur	Niveaustand	Umrechnung auf 10°
11. April	8°,5	91	94.6
13. „	6°,5	81.5	89.9
14. „	5°	74	86
17. „	6°	75	84.6
21. „	7°	75	82.2
24. „	9°,3	80	81.7 ($N_1 = 78.5$)
29. „	12°	97	92.2
30. „	13°,2	110	102.3 ($N_2 = 105.5$)

Es findet also unterhalb 10° eine allmähliche Kontraktion, oberhalb dieser Temperatur eine allmähliche Ausdehnung statt, welche erstere zum Niveau bei totaler Rückverwandlung, letztere zu demjenigen bei totaler Umwandlung führt. Der Inhalt zeigte die wohlausgebildeten Glauberitkristalle.

XLIII. Der Kalziumgehalt der konstanten Lösungen bei 25°.

Zum Abschluß der sich auf die Kalziumvorkommen beziehenden Untersuchung bei 25° ist für alle in Frage kommenden konstanten Lösungen der Kalziumgehalt bestimmt bei Sättigung an demjenigen Kalksalz, mit dem dieselben im Gleichgewicht sind. Nur wurde die Untersuchung soweit vereinfacht, daß bloß Gips, Glauberit und Syngenit berücksichtigt wurden. Sättigung an den anderen Kalksalzen stellt sich sehr langsam ein, und weil dieselben, mit Ausnahme von Anhydrit, bei 25° nur ein kleines Existenzgebiet haben, kann die durch Übersättigung daran etwas zu hoch gefundene Kalziummenge kaum wesentlich vom richtigen Wert verschieden sein. Nur für Anhydrit würde es sich in den an Magnesiumchlorid reichen Lösungen vielleicht lohnen, mit diesem statt mit Gips zu arbeiten, aber hier sind gerade die Kalziumbestimmungen so schwierig, daß die Analyse die immerhin kleine Differenz kaum aufweisen würde.

Es handelt sich also um die in Figur 34 wiedergegebene Paragenese.

Darin sind die Kalziumverbindungen durch nachfolgende Felder angedeutet:

Gips	Adh
Glauberit	Cdbe
Syngenit	Bhbc

Die in Rede stehenden Kalziumbestimmungen sind nicht so ganz leicht, und gerade deshalb ist diese systematisch durchgeführte Bestimmungsreihe an Stelle der früher schon gelegentlich ermittelten Daten gebracht. In den magnesiumfreien Lösungen wurde die Bestimmung nach Richards ausgeführt[1].

Die Einstellung war bei dem in bezug hierauf trägsten Gips in neun Stunden erzielt: die an Chlornatrium gesättigte Lösung

$$1000 H_2O \; 55.5 Na_2Cl_2$$

gab nach fünf- sowohl wie nach neunstündigem Rühren 0.86 Mol. $CaSO_4$ auf $1000 H_2O$. Auch war es nach dieser Zeit unwesentlich, in welcher Form der Gips angewendet wurde. Die feinfaserige Form, erhalten aus Alabaster, Gips

[1] Zeitschrift für anorganische Chemie **28**, 71.

und Wasser, und der natürliche Gips gaben in der an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigten Lösung

$$1000 H_2O\ 44.5 Na_2Cl_2\ 19.5 K_2Cl_2$$

bzw. 0.94 und 0.95 Mol. $CaSO_4$ auf $1000 H_2O$.

Die magnesiumhaltigen Lösungen bereiteten Schwierigkeit, indem dieselben mitunter gar keine Oxalatfällung zeigten. Deshalb wurde in eine bekannte Menge dieser Lösungen eine gewogene Menge der Kalziumverbindung gebracht und nach Absättigung deren Rest bestimmt.

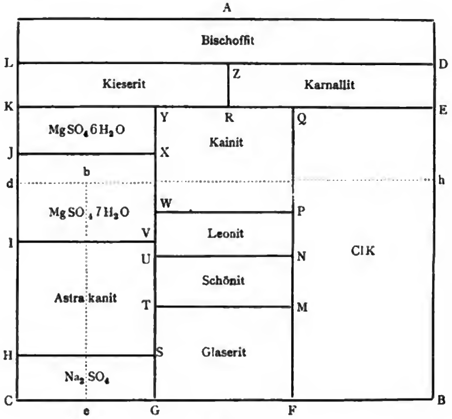


Fig. 34.

Daß hier, bei der befolgten Arbeitsweise, das Richtige erzielt wird, zeigte ein Versuch mit der letzterwähnten, an Natrium- und Kaliumchlorid gesättigten Lösung, welcher zum selben Kalkwert 0.95 führte.

Die so erhaltenen Daten sind in folgender Tabelle enthalten:

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Moleküle H_2O in Molekülen Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
O.	55.5	—	—	—	—	0.86
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	106	—	—	0.39
B. KCl	44.5	19.5	—	—	—	0.94

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Moleküle H_2O in Molekülen					
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	12.5	0.05
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnallit	1	0.5	105	—	—	0.38
E. KCl, Karnallit	2	5.5	70.5	—	—	0.26
F. KCl, Glaserit	44	20	—	—	4.5	0.03
G. Na_2SO_4, Glaserit	44	10.5	—	—	14.5	0.02
H. Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	16.5	3	0.04
I. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit	26	—	7	34	—	0.00
J. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	67.5	12	—	0.19
K. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kieserit	2.5	—	79	9.5	—	0.12
L. Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	101	5	—	0.25
M. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21.5	14	—	0.08
N. KCl, Schönit, Leonit	19.5	14.5	25.5	14.5	—	0.09
P. KCl, Leonit, Kainit	9.5	9.5	47	14.5	—	0.13
Q. KCl, Karnallit	2.5	6	68	5	—	0.24
R. Karnallit, Kainit, Kieserit	1	1	85.5	8	—	0.13
S. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	42	8	—	16	6	0.06
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	27.5	10.5	16.5	18.5	—	0.08
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10.5	23	19	—	0.08
V. Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10.5	7.5	42	19	—	0.1
W. Leonit, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	9	7.5	45	19.5	—	0.09
X. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3.5	4	66.5	13	—	0.2
Y. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, Kieserit	1.5	2	77	10	—	0.21
Z. Karnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit	1	0.5	100	5	—	0.15

Um welche Sättigung an Kalziumverbindung es sich in den betreffenden Lösungen handelt, erhellt aus Fig. 34.

Vollständigkeitshalber seien noch zwei schon früher erwähnte Bestimmungen beigefügt[1]:

Sättigung an Chlornatrium, Gips, Glauberit und Syngenit:

$$1000H_2O\ 50Na_2Cl_2\ 6K_2Cl_2\ 4Na_2SO_4\ 0.4CaSO_4.$$

Sättigung an Chlornatrium, Gips und Glauberit:

$$1000H_2O\ 54Na_2Cl_2\ 3Na_2SO_4\ 0.25CaSO_4.$$

Für Meerwasser in den verschiedenen Einengungsstadien lassen sich die entsprechenden Kalkmengen aus dem Obigen durch Interpolation erhalten.

[1] Seite 244.

XLIV. Existenzgrenze von Tachhydrit bei 83°.

Nachdem es gelungen ist, für 25° einen vollständigen Einblick in die bei der Salzlagerbildung eine Rolle spielenden Kalziumverbindungen zu gewinnen, bleibt nunmehr die entsprechende Aufgabe für die obere Temperaturgrenze 83° übrig.

Zum Ausgang dabei sei das verhältnismäßig einfache Schema gewählt, welches die Sachlage bei 25° zusammenfassend darstellt[1]:

In dieser Figur 1, Tafel 7, ist die Paragenese der Nichtkalziummineralien in der früheren Weise wiedergegeben. Eine rote Linie zerteilt die Gebiete von Chlorkalium, Karnallit und Chlormagnesium (Bischoffit). Links von dieser Linie liegen die Lösungen, welche mehr Schwefelsäure, oder besser SO_4, enthalten als Kalzium; sie trocknen schließlich im Endpunkt *Z* zu Kieserit, Karnallit und Chlormagnesium ein, und das Kalzium scheidet sich als Sulfat oder Doppelsulfat aus.

Rechts von der Grenzlinie liegen die Lösungen, in denen das Kalzium die SO_4-Menge übertrifft; dort tritt also ein Gebiet für Chlorkalzium und Tachhydrit auf, wie angegeben, und diese Lösungen kristallisieren schließlich im Endpunkt *Y* aus, unter Bildung von Tachhydrit, Karnallit und Chlorkalzium, wie die durch Pfeile angedeuteten Kristallisationsrichtungen anweisen. Eine geringe Kalziummenge scheidet sich auch hier als Anhydrit ab.

In welcher Sulfatform sich dann das Kalzium ausscheidet, ist durch die gestrichelten Grenzlinien angegeben, und zwar:

Glauberit in *dbe*,
Syngenit in *emqr*,
Polyhalit in *mop*,
Krugit in *bnpo*,
Pentakalziumkaliumsulfat in *qnhr*,
Gips in *khl* und
Anhydrit im übrigen Gebiet, auch rechts von der roten Grenzlinie.

Bei ansteigender Temperatur vereinfacht sich das Bild links von der roten Grenzlinie, rechts bleibt es ungeändert, nur daß vom Chlorkalzium sukzessive niedere Hydrate auftreten.

---

[1] Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 47 (1905) S. 244.

Links fallen bei etwa 35° Gips und Magnesiumsulfathexahydrat fort; Heptahydrat und Schönit sind schon früher zum Fortfallen gekommen, so daß die Paragenese sich gestaltet wie in Fig. 2, Tafel 7.

Auch für 83° ist es nach den nunmehr vorzuführenden Bestimmungen möglich ein Gesamtschema zu entwerfen, nur daß noch die Umgrenzung der Kalziumsulfate einer späteren Untersuchung verbleibt.

Die Fig. 3, Tafel 7 gibt dieses Schema wieder.

Die nach dieser Überlegung zu machenden Versuche waren nicht zahlreich. Es handelte sich um sieben Lösungen, die in Fig. 3, Tafel 7 durch *J*, *M*, *B*, *K*, *D*, *E* und *Y* angegeben sind. Diese Aufgabe vereinfacht sich dann noch dadurch, daß, wiewohl Sättigung an Chlornatrium vorliegt, davon (durch die Anwesenheit der großen Mengen Kalzium- und Magnesiumchlorid) kaum wesentliches in Lösung geht. In der an Magnesium- und Natriumchlorid allein gesättigten Lösung wurde früher der Betrag an Natriumchlorid in $1000H_2O$ auf $1Na_2Cl_2$ abgerundet. In obigen Lösungen muß derselbe noch geringer sein und ergibt sich bei Sättigung an Kalzium-, Kalium- und Natriumchlorid zu $0.52Na_2Cl_2$. Es ist also zulässig, für alle Fälle auf $0.5Na_2Cl_2$ abzurunden und den ohne Chlornatrium gemachten Versuch an Kalziumchlorid allein[1] hier für *J* zu übernehmen. Da die an Chlorkalzium und Tachhydrit gesättigte Lösung *K* nach mit Kenrick gesammelten Daten[2] kaum Magnesium enthält, deckt sich *K* praktisch mit *J* sowie auch die an Chlorkalzium, Tachhydrit und Karnallit gesättigte Lösung *Y*.

Die anderen Bestimmungen wurden in der bekannten Weise ausgeführt und ergaben:

B. Sättigung an Chlorkalzium, Chlorkalium und Chlornatrium:

21.1 Prozent Ca, 1.78 Prozent K, 0.05 Prozent Na, 39 Prozent Cl, entsprechend:

$$1000H_2O\ 249CaCl_2\ 10.8K_2Cl_2\ 0.5Na_2Cl_2.$$

M. Sättigung an Tachhydrit, Chlormagnesium und Chlornatrium:

14.89 Prozent Ca, 2.92 Prozent Mg

entsprechend:

$$1000H_2O\ 141.4CaCl_2\ 45.7MgCl_2\ 0.5Na_2Cl_2.$$

Die überdies an Karnallit gesättigte Lösung *D* dürfte hiervon kaum verschieden sein.

[1] Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 31.
[2] Seite 38.

E. Sättigung an Chlorkalzium, Chlorkalium, Karnallit und Chlornatrium:

1.75 Prozent K, 18.77 Prozent Ca, 1.43 Prozent Mg

entsprechend:

$$1000H_2O\ 215.8CaCl_2\ 27MgCl_2\ 10.3K_2Cl_2\ 0.5Na_2Cl_2.$$

So entsteht folgende Tabelle unter Abrundung auf ganze Zahlen für Chlorkalzium, halbe für die anderen Chloride:

Sättigung an Chlornatrium und	in Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2
J. Chlorkalzium ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	239	0	0	0.5
M. Tachhydrit, Chlormagnesium	141	45.5	0	0.5
B. Chlorkalzium, Chlorkalium	249	0	11	0.5
K. Chlorkalzium, Tachhydrit	239	—	0	0.5
D. Tachhydrit, Chlormagnesium, Karnallit	141	45.5	—	0.5
E. Chlorkalzium, Chlorkalium, Karnallit .	216	27	10.5	0.5
Y. Chlorkalzium, Tachhydrit, Karnallit . .	239	—	—	0.5

XLV. Das Auftreten von Tinkal und oktaedrischem Borax.

Nachdem die Borate schon gelegentlich durch die künstliche Darstellung von Pinnoit[1] und Kaliborit[2] gestreift waren, erlaubt die für Tachhydrit neu eingeführte graphische Darstellung[3] den Gesamteinblick in die Boratvorkommen, und damit ist die letzte Aufgabe einer abgerundeten Lösung zugänglich geworden. Allerdings liegt bei den Boraten das Problem noch schwieriger als bei den Sulfaten (zumal denjenigen des Kalziums), da die Verzögerungen ansteigen von den Derivaten der Salzsäure, HCl, zu denjenigen der Schwefelsäure H_2SO_4, und von diesen wiederum zu denjenigen der Borsäure.

A. Fortfallen von Kaliumborat.

Wird das Problem allgemein gefaßt, so hat man mit den Boraten von Kalium, Natrium, Kalzium und Magnesium zu tun sowie mit deren Kombinationen.

Bei den Einzelboraten, die zunächst berücksichtigt seien, ist eine Vereinfachung dadurch gegeben, daß die Kaliumverbindung aus der Untersuchung fortfällt (auch nicht in der Natur vorkommt). Dies hängt damit zusammen, daß die Untersuchung sich auf die gleichzeitige Mitanwesenheit von Chlornatrium beschränkt. Nun sind aber Chlornatrium und Kaliumborat unverträglich: sowohl bei 25° wie bei 83° bilden deren Lösungen bei Einengen in Anwesenheit von überschüssigem Chlornatrium immer Natriumborat und Chlorkalium, wie direkte Versuche bewiesen.

Diese durch das Fortfallen von Kaliumborat bedingte Vereinfachung macht es möglich, das Auftreten von Borax und den anderen Boraten ebenso übersichtlich darzustellen wie dasjenige von Tachhydrit und den anderen Kalziumsalzen, und die ganze Boratuntersuchung in ein verhältnismäßig einfaches Schema unterzubringen, das für 25° in Figur 4, Tafel 7 gegeben ist:

Durch eine rote Linie sind in dieser Figur die Felder von Thenardit (Na_2SO_4), Glaserit und Chlorkalium geteilt. Unterhalb derselben befinden sich die Lösungen, welche mehr Borsäure (richtiger B_2O_4) als Magnesium enthalten,

[1] Seite 204.

[2] Seite 207.

[3] Seite 303.

und so schließt sich dort ein Gebiet für Boraxsättigung an. Oberhalb dieser Grenzlinie, wo Umgekehrtes der Fall ist, liegt dann im wesentlichen das Gebiet der Magnesiumborate und Doppelborate, welche als kaum löslich die früheren Bestimmungen unberührt lassen. Die Kalziumborate und -doppelborate schließlich können sich nur bilden aus Lösungen, die verhältnismäßig arm an Magnesium oder reich an Kalzium sind. Dafür liegt also einerseits ein Gebiet unterhalb der roten Grenzlinie und rechts von derjenigen in der erwähnten Tachhydritabhandlung, welch letztere Linie die kalziumreichen Lösungen begrenzt.

Bis 83° ändert sich dies Schema oberhalb der roten Grenzlinie in der früher angegebenen Weise; unterhalb derselben nur durch Auftreten von oktaedrischem Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) statt des gewöhnlichen ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).

B. Auftreten von Borax (Tinkal) und oktaedrischem Borax.

Die Lösungen, welche zu untersuchen waren, um obigem Schema seinen quantitativen Inhalt zu geben, sind nicht sehr zahlreich. Es handelt sich um fünf derselben, mit Sättigung an Borax und Chlornatrium, und dazu noch an bzw. Chlorkalium, Thenardit oder deren Kombinationen mit Glaserit, welche fünf in der Figur durch *O*, *B*, *C*, *F* und *G* angegeben sind.

Zusammensetzung der Lösungen bei 25°. Die Menge Borax, welche bei 25° und Sättigung an Chlornatrium in Lösung geht, ist eine geringe, und so sind die gemachten Bestimmungen gleichzeitig eine wertvolle Kontrolle der früheren ohne Borax durchgeführten, welche sich bestätigten:

Sättigung an Borax, Chlornatrium und	in Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
O.	54	—	—	1.01
B. Chlorkalium	45.4	19.6	—	1.39
C. Natriumsulfat	49.7	—	12.5	1.07
F. Chlornatrium und Glaserit	44.8	18.4	4.5	1.46
G. Natriumsulfat und Glaserit	43.5	9.2	14.6	1.18

Auftreten von oktaedrischem Borax ($B_4O_7Na_2 \cdot 5H_2O$) bei 35°,5. Bekanntlich kann der Borax noch eine zweite Form annehmen und als sogenannter oktaedrischer Borax auftreten. Letzterer unterscheidet sich durch geringeren Wassergehalt und besitzt nur 5 statt 10 Moleküle Kristallwasser.

Die Methoden zur Bestimmung der Temperatur, bei der sich solche wasserärmere Modifikationen bilden, sind bekannt; nur zeigt sich schon beim

Borax die eigentümliche Verzögerung, welche die Borate kennzeichnet. Während nämlich das entsprechende Sulfat, Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) sich so glatt in das Anhydrit umwandelt, daß darauf ein thermometrischer Fixpunkt sich gründen läßt[1], ist mit Borax in dessen entsprechender Umwandlung, nichts ähnliches erreichbar[2]. Von Horn und van Wagener wurde zur Feststellung der Umwandlungstemperatur mit Erfolg die Löslichkeitsbestimmung angewandt[3], und dabei zeigte sich die Bildungstemperatur des oktaedrischen Boraxes als ein Knick in der Löslichkeitskurve bei 61°. Diese Bestimmung wurde von uns mit einem Dilatometer wiederholt, in dem sich in bekannter Weise die Bildung des oktaedrischen Salzes bei 61° noch durch Ausdehnung, die Rückverwandlung bei 59° durch Kontraktion zeigte. Konstanz bei 60° bewies, daß dort die Umwandlungstemperatur liegt.

Die Temperatur der Pentahydratbildung hat mineralogisch eine gewisse Bedeutung, weil nicht nur das Dekahydrat als Tinkal, sondern auch das Pentahydrat als Naturprodukt aufgefunden wurde; und so wurde die tiefste Temperatur bestimmt, bei der sich das Pentahydrat in den natürlichen Ausscheidungen bilden kann, und die höchste, bei der unter diesen Umständen noch Tinkal auftritt.

Die letztere Aufgabe ist die einfachere. Es handelt sich dabei um die Temperatur, bei der das Dekahydrat sich verwandelt bei Anwesenheit von Chlornatrium (in O); hier besteht die kleinste Maximaltension und hält also das höhere Hydrat am längsten aus. Thermometrische Versuche zeigten, daß diese Temperatur 21°,5 tiefer liegt als unter entsprechenden Bedingungen bei Borax allein (36° in einer Umgebung von 35° gegen 57°,5 in einer Umgebung von 56°). Die gesuchte Temperatur liegt also unweit 39°.

Die tiefste Bildungstemperatur des Pentahydrats ist wiederum dilatometrisch bestimmt. Dieselbe ist zu suchen dort, wo die Tension ein Minimum aufweist, d. i. im Kristallisationsendpunkte *F*, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit. Bei Füllung mit 12 g Borax und je $1^1/_2$ g der drei genannten Salze zeigte sich 35°,5 als Umwandlungstemperatur. Das erwähnte Vorkommen vom Pentahydrat in den Lagunen Italiens[4] ist also Anweisung einer oberhalb 35°,5 liegenden Temperatur. Pentahydrat ist von den bis jetzt untersuchten 27 Salzmineralien das vierte, dessen Bildungstemperatur oberhalb 25° liegt.

Zusammensetzung der Lösungen bei 83°. Abschließend

[1] T. W. Richards und R. C. Wells, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 465.
[2] T. W. Richards und J. B. Churchill, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 313.
[3] Amer. Chem. Journ. **30**, 344.
[4] Bechi, Amer. Journ. of Science (2), **17**, 129; **19**, 120.

sind jetzt auch die oben für 25° erwähnten Bestimmungen für 83° durchgeführt mit folgendem Resultat:

Sättigung an Pentahydrat, NaCl und	in Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
O.	50.5	—	—	8.9
B. Chlorkalium	33.1	39.5	—	19.1
C. Natriumsulfat	52	—	8.8	10.1
F. Chlorkalium und Glaserit	29.1	40.5	4.6	19.7
G. Natriumsulfat und Glaserit	30.7	20.9	10.9	13.5

Der Kristallisationsgang ist in der Figur 4, Tafel 7 durch Pfeile angedeutet, während die Paragenese sich ebenfalls einfach ausdrückt, und zeigt, daß Borax, unabhängig von der Temperatur, begleitet sein kann von Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumsulfat und Glaserit.

XLVI. Anhydrit, Syngenit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorkalzium und Tachhydrit.

Durch eine frühere Untersuchung[1] sind die löslichen Vorkommen in den natürlichen Salzlagerungen, soweit sie aus den Sulfaten und Chloriden von Natrium, Kalium, Magnesium und Kalzium aufgebaut sind, für 83° in ein ziemlich einfaches Schema zusammengebracht, das hier zum Ausgangspunkt wiedergegeben sei (Fig. 1, Tafel 8):

Den Eck- und Schnittpunkten entsprechen die in Betracht kommenden konstanten Lösungen; sämtliche Paragenesen sind durch Berührung der bezüglichen Felder zum Ausdruck gebracht. Die rote Linie *AB* gibt die Grenze an zwischen den Lösungen links, die mehr Schwefelsäure als Kalk enthalten und schließlich im Endpunkt *Z* zu Karnallit, Kieserit und Bischoffit eintrocknen; rechts ist das Umgekehrte der Fall, und im Endpunkt *Y* kristallisieren schließlich Karnallit, Tachhydrit und Chlorkalzium aus.

Die vorliegende Arbeit, welche wohl die vorletzte auf dem Gebiet der Kalziumvorkommen sein dürfte, enthält die Anweisung über das Vorkommen der nicht oder wenig löslichen Kalksalze Anhydrit, Glauberit, Syngenit, Pentakalziumsulfat, Polyhalit und Krugit bei 83°.

Zunächst ist diese Aufgabe gelöst für die Umrandung *PQJC* des obigen Sättigungsfeldes, wo die Tripelsalze mit Kalzium, Magnesium und Kalium, Polyhalit und Krugit ausgeschlossen sind. Vier Grenzbestimmungen genügten also für die vollständige Lösung.

Von vornherein ist ersichtlich, und auch früher für 25° direkt bestimmt[2], daß Glauberit $CaNa_2(SO_4)_2$ in den natriumreichen Lösungen bei *C* sich vorwiegend bilden wird, die Kaliumverbindungen Syngenit $CaK_2(SO_4)_2H_2O$ und Pentasalz $Ca_5K_2(SO_4)_6H_2O$ in den kaliumreichen Lösungen bei *B*, Anhydrit schließlich in den natrium- und kaliumarmen Lösungen bei *PQJ*.

1. Grenze zwischen Anhydrit und Glauberit (*k* in Fig. 1, Tafel 8).

Die Grenze zwischen Anhydrit und Glauberit ist gegen diejenige bei 25° wenig verschoben. Sie lag für diese Temperatur im Magnesiumsulfatheptahydrat; für 83° liegt sie in dessen Entwässerungsprodukt, Kieserit. Nach der

[1] Seite 303.
[2] Seite 238.

oben gemachten Bemerkung ist sie zwischen *P*, bei Sättigung an Magnesiumchlorid, und *C*, bei derjenigen an Natriumsulfat, zu suchen. In der ersten Lösung kann nur Anhydrit, in der letzten nur Glauberit auftreten.

Vorversuche zeigten dann, daß in *H* und *I* Glauberit aus Gips bzw. Anhydrit entsteht, in *L* dagegen das Umgekehrte stattfindet. Durch entsprechende Versuche mit zwischen *L* und *I* liegenden Lösungen wurden dann die Grenzen weiter eingeschränkt und schließlich Rührversuche angesetzt unter Benutzung der Änderung vom Chlorgehalt als Merkmal. So fand Herr Farup, daß die Grenze zwischen einer 16.56 und 18.48 Prozent Chlor haltenden Lösung liegt, also unweit *K* (mit 17.36 Prozent Chlor).

Bei Fortsetzung der Versuche mit Herrn d' Ans wurde dann von Lösung *K* ausgegangen und diese mit Chlornatrium, Glauberit und Gips gerührt; der Chlorgehalt stieg dabei (unter Verwandlung des Gipses in Glauberit) bis 17.52 Prozent an. Die gesuchte Grenze liegt also oberhalb *K* im Kieserit; letzterer wurde also zugesetzt und zur Beschleunigung allmählich Magnesiumchlorid zugegeben, bis die Grenze überschritten war. Dies zeigte sich bei einem Chlorgehalt von 17.71 Prozent; derselbe sank dann auf 17.54 Prozent, und so war die Grenze von zwei Seiten erreicht, allerdings nach einem 175 stündigen Rührversuch.

Zur endgültigen Analyse der Lösung wurde das Chlor nochmals in einer größeren Probe bestimmt, mit dem Resultat 17.58 Prozent; Magnesium und Schwefelsäure (SO_4) ergaben sich zu bzw. 5.65 bzw. 5.09 Prozent. Das Kalzium ist durch Zunahme der Schwefelsäurekonzentration bestimmt, welche sich zeigte, falls eine kalziumfreie Lösung von der betreffenden Zusammensetzung mit Anhydrit gesättigt wurde; auf Kalziumsulfat berechnet, betrug dasselbe 0.15 Prozent. Daraus ergibt sich für die Zusammensetzung der Lösung:

$$1000H_2O\ 17.9Na_2Cl_2\ 47.3MgCl_2\ 13.7MgSO_4\ 0.28CaSO_4,$$

was auf halbe Moleküle abgerundet folgendem entspricht:

$$1000H_2O\ 18Na_2Cl_2\ 47.5MgCl_2\ 13.5MgSO_4\ 0.28CaSO_4.$$

2. Grenze zwischen Glauberit und Syngenit (*g* in Fig. 1, Tafel 8).

Bei den noch von Farup durchgeführten Versuchen zur Bestimmung der Grenze zwischen Glauberit und Syngenit zeigte sich in erster Linie, daß während bei 25° dieselbe zwischen *C* und *G* (im Thenardit) liegt, sie sich bei 83° über *G* hinaus sogar stark gegen *F* verschoben hat, also im Glaserit liegt.

Zwei Rührversuche bzw. ausgehend von den Lösungen *F* und *G* mit Chlornatrium, Glaserit, Glauberit und Syngenit als Bodenkörper ergaben einen Chlorgehalt, der einerseits von 19.2 auf 18.5 Prozent sank, anderseits von

16.4 auf 18.1 Prozent stieg. Das daraus genommene Mittel, 18.3 Prozent, entspricht nach Interpolation einer Lösung:

$$1000H_2O\ 40.7Na_2Cl_2\ 33.4K_2Cl_2\ 6.7Na_2SO_4\,,$$

also auf halbe Moleküle abgerundet:

$$1000H_2O\ 40.5Na_2Cl_2\ 33.5K_2Cl_2\ 6.5Na_2SO_4\,.$$

Der Kalziumgehalt ist ein sehr geringer und betrug für 25° in *F* und *G* bzw. 0.03 und 0.02$CaSO_4$ auf 1000H_2O.[1]

3. Grenze zwischen Syngenit und Pentasalz (*l* in Fig. 1, Tafel 8).

Die beiderseitige Begrenzung des Pentasalzes ist gemeinschaftlich mit Herrn d'Ans verfolgt. Einerseits, an Syngenit, stößt Pentasalz zwischen *B* und *F* an. Die genaue Grenzlage wurde ermittelt unter Ausgehen von einer Lösung *B*, Zusatz von Chlornatrium, Chlorkalium, Syngenit und Pentasalz und Rühren bis zur Sulfatkonstanz. Die Bestimmung von Schwefelsäure (SO_4), Chlor, Kalium und Kalzium ergab dann bzw.:

0.72 Prozent SO_4, 19.4 Prozent Cl, 10.4 Prozent K und 0.025 Prozent Ca,

entsprechend:

$$1000H_2O\ 40.5Na_2Cl_2\ 38.3K_2Cl_2\ 2Na_2SO_4\ 0.18CaSO_4\,,$$

also auf halbe Moleküle abgerundet:

$$1000H_2O\ 40.5Na_2Cl_2\ 38.5K_2Cl_2\ 2Na_2SO_4\ 0.18\,CaSO_4\,.$$

4. Grenze zwischen Pentasalz und Anhydrit, Bildung von Chlorkalzium (*b* in Fig. 1, Tafel 8).

Die Bestimmung der Grenze zwischen Pentasalz und Anhydrit führte zu einem für die ganze Untersuchung wichtigen Ergebnis.

Längeres Rühren (der ganze Versuch nahm zwei Monate in Anspruch) der Lösung *B* mit Chlornatrium, Chlorkalium und den erwähnten Kalziumverbindungen zeigte, daß die Lösung sich an Chlorkalzium anreicherte, durch doppelte Zersetzung also von Anhydrit und Chlorkalium unter Bildung von Pentasalz:

$$6CaSO_4 + 2KCl + H_2O = Ca_5K_2(SO_4)_6H_2O + CaCl_2\,.$$

[1] Seite 302.

Sobald diese Tatsache festgestellt war, wurde, um die Grenze schneller zu erreichen, bei immer überschüssigem Anhydrit Chlorkalzium zugesetzt, solange noch dessen Menge in der Lösung anstieg. Schließlich fing dieselbe dann zu sinken an, und so war die Grenze von beiden Seiten erreicht bei 2.9 Prozent Kalzium. Das mikroskopische Bild bestätigte diese Einstellung. Nunmehr wurde eine frische Lösung mit einer etwas kleineren Kalziummenge, Chlornatrium, Chlorkalium, Anhydrit und Pentasalz angesetzt, in der das Kalzium bis zum selben Grenzwert anstieg.

Die Analyse ergab:

20.6 Prozent Cl, 8.41 Prozent K, 0.024 Prozent SO_4

entsprechend:

$$1000H_2O\ 32.2Na_2Cl_2\ 30.8K_2Cl_2\ 20.6CaCl_2\ 0.07CaSO_4$$

und auf halbe Moleküle abgerundet:

$$1000H_2O\ 32Na_2Cl_2\ 31K_2Cl_2\ 20.5CaCl_2\ 0.07CaSO_4.$$

Es sei erwähnt, daß Ditte[1] einen ähnlichen Fall von doppelter Umsetzung beobachtete in der Einwirkung von Gips auf Chlorkalium unter Syngenitbildung. Diese Umwandlung geht indessen nicht weit und führt bei 21° nur zu 3 Mol. $CaCl_2$ auf $1000H_2O$. Die Anwesenheit von Chlornatrium scheint diese Umwandlung zu verhindern.

Die gefundene Chlorkalziumbildung ist für unsere Untersuchung wichtig, weil sie eine Möglichkeit darstellt, das Tachhydritgebiet (rechts von der roten Grenzlinie in Fig. 1, Tafel 8) zu erreichen, welches die Lösungen umfaßt, die schließlich im Endpunkt *Y* unter Ausscheidung von Tachhydrit eintrocknen. Allerdings enthält die obige Lösung nicht das dazu nötige Magnesium, aber beim Vorhandensein desselben wird zweifelsohne die beschriebene doppelte Zersetzung unter Chlorkalziumbildung stattfinden, bei genügendem Magnesiumgehalt allerdings unter Bildung von Krugit und Polyhalit statt Pentasalz, was für die doppelte Zersetzung ein begünstigendes Moment sein dürfte.

Indem hier wohl zum letztenmal in dieser Untersuchung der Tachhydrit erörtert wird, sei auf eine anfangs gemachte Vermutung zurückgekommen, daß Tachhydrit als letztes Produkt der primären Meeresausscheidung aufzufassen sei[2]. Herr Precht wies mit Recht auf die Unhaltbarkeit dieser Auffassung hin[3], und Fig. 1, Tafel 8 zeigt auch, daß Einengung nur zum End-

---

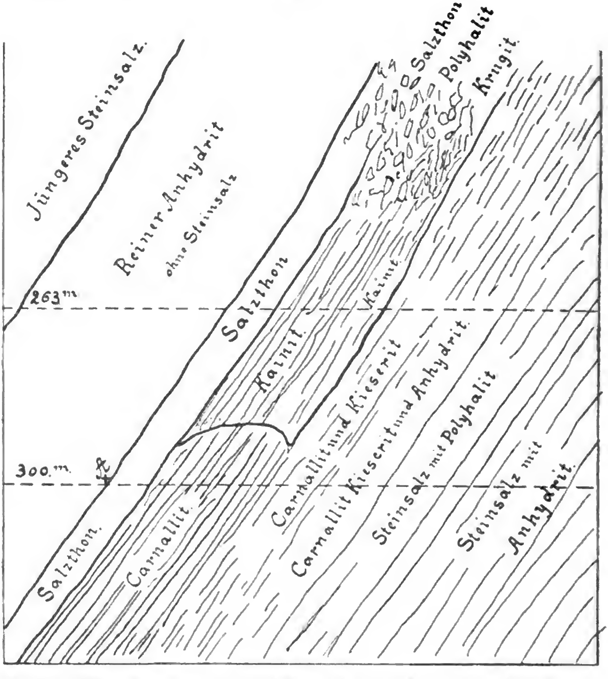
[1] Compt. rend. **126**, 694. Das gebildete Doppelsulfat erhält hier die Formel $CaK_2(SO_4)_2\ 4H_2O$; Wiederholung des Versuchs zeigte jedoch, daß hier Syngenit, also ein Doppelsalz mit zwei Wassermolekülen, entsteht.

[2] Seite 34.

[3] Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 1898, 677.

punkt *Z* führt, ohne Gelegenheit zur Überschreitung der roten Grenzlinie. Demselben verdanke ich auch die Mitteilung über das Vorkommen von chlor-

Fig. 35.



kalziumhaltigen Lösungen, welche bis zu 27 Mol. $CaCl_2$ auf $1000 H_2O$ haben. Diese Mitteilungmöge im Anschluß an obigem hier wörtlich folgen.

„An der Grenze von Anhydrit und Salzton, in einer Tiefe von etwa 300^m, wo der Karnallit in den sekundären Kainit übergeht, sind seit mehr als zehn

Jahren an verschiedenen Stellen geringe Mengen chlorkalziumhaltige Laugen beobachtet worden, welche einen Gehalt von etwa 7 Prozent Chlorkalzium zeigten. Im Jahre 1904 fand ein Laugenausfluß bei 300^m Tiefe ebenfalls auf der Grenze von Anhydrit und Salzton statt, welcher vom Mai bis November anhielt und in verschiedenen Zeitabschnitten untersucht wurde. Die Untersuchungen ergaben, daß der Chlorkalziumgehalt anfangs 5.9 und zuletzt 12.5 Prozent betrug. Von mehreren vollständig ausgeführten Analysen mögen die folgenden an dieser Stelle Aufnahme finden:

	25. Juni 1904.	17. August 1904.	28. September 1904.
Chlorkalium	2.6 Prozent	2.3 Prozent	2.7 Prozent
Chlornatrium	6.0 „	6.1 „	5.7 „
Chlormagnesium	10.3 „	6.2 „	4.7 „
Kalziumsulfat	0.07 „	0.03 „	Spuren
Chlorkalzium	5.9 „	9.9 „	12.5 Prozent

Die Analysen ergeben, daß der Gehalt an Chlorkalien mit zunehmendem Chlorkalziumgehalt nahezu gleich geblieben, der Chlormagnesiumgehalt mit zunehmendem Chlorkalziumgehalt aber von 10.3 auf 4.0 Prozent gesunken ist. Es ist anzunehmen, daß diese Laugen in feinen Klüften in verschiedener Höhe des Anhydrits und des Salztons verteilt waren und die Bildung des Chlorkalziums vorzugsweise in den oberen Schichten erfolgt ist, wo der Kainit in ein Konglomerat von Polyhalit und Krugit übergeht. In der Fig. 35 ist die Ausflußstelle mit *A* bezeichnet, die Grenze vom Karnallit und Kainit durch einen kräftigen Strich markiert und angedeutet, daß über dem Kainit ein Konglomerat von Salzton, Polyhalit und Krugit vorkommt. Dieses Konglomerat ist nur an einzelnen Stellen bergmännisch aufgeschlossen worden, da man im allgemeinen das Ausgehende der Kalisalzlagerstätten in Rücksicht auf die Wassergefahr bergmännisch nicht gern untersucht. Syngenit konnte in dem konglomeratartigen Gestein bisher nicht nachgewiesen werden. An den Stellen, wo der Anhydrit durch die Erhebungen der Erdschichten auf der Erdoberfläche angetroffen wird, ist er in Gips übergegangen. Bei Tiefbohrungen und beim Abteufen von Schächten hat sich an verschiedenen Stellen, z. B. in Leopoldshall auf dem Herzoglich Anhaltischen Salzwerke gezeigt, daß der Anhydrit, wo er zutage tritt, auf einer Tiefe von etwa 30^m in Gips übergegangen ist. In diesen oberen Erdschichten bildete sich natürlich eine gesättigte Gipslösung, welche in tieferliegende Schichten eindrang und dort vielleicht zur Kainitbildung beitrug.

Bei der Umwandlung des Karnallitlagers in ein Kainitlager mußte zunächst das Chlormagnesium und der größte Teil des Kristallwassers des Karnallits

durch Auslaugen entfernt werden, wodurch eine Volumenverminderung von etwa 50 Prozent stattfand. Das im Karnallit als Kieserit vorhandene Magnesiumsulfat war zur Kainitbildung nicht in ausreichender Menge vorhanden und es mußte daher Schwefelsäure in Form einer Lösung von Magnesiumsulfat und als Kalziumsulfatlösungen aus den oberen Schichten hinzugeführt werden, um ein Kainitlager von dergleichen Mächtigkeit, wie der Karnallit vorkommt, zu bilden. Aus den geologischen Beobachtungen ergibt sich, daß das im Kainit vorhandene Kali im wesentlichen auf ursprünglicher Lagerstätte geblieben ist, daß aber von dem vorhandenen Magnesiumsulfat ein großer Teil in Lösungen zugeführt worden ist."

XLVII. Polyhalit und Krugit bei 83°.

Zum Abschluß der Untersuchung der natürlichen Kalziumvorkommen bleibt noch die Mitberücksichtigung der Tripelsulfate (Polyhalit und Krugit, $Ca_2K_2Mg(SO_4)_4\,2H_2O$ und $Ca_4K_2Mg(SO_4)_6\,2H_2O$) bei 83° übrig. Es sei diesen Bestimmungen das Schema zugrunde gelegt, das die Resultate der Untersuchung bei 83° ohne Berücksichtigung dieser Tripelsulfate enthält[1] Fig. 2, Tafel 8:

Dieses Schema weist durch die Grenzpunkte am Rande *b*, *f*, *g* und *k* aus, wo sich Pentasalz $Ca_5K_2(SO_4)_6H_2O$, Syngenit $CaK_2(SO_4)_2H_2O$, Glauberit $CaNa_2(SO_4)_2$ und Anhydrit $CaSO_4$ treffen. Für die 16 Randpunkte ist damit festgestellt, welche Kalziumverbindung die dort beständige ist, und zwar Pentasalz von *b* bis *f*, Syngenit von *f* bis *g*, Glauberit von *g* bis *k*, Anhydrit von *k* bis *b*.

Es blieb nunmehr übrig, zu ermitteln, welche die stabile Kalziumform in jedem der Punkte innerhalb der Umrandung ist, und anzugeben, wo dieselben sich begrenzen.

Die erstere Frage läßt sich beantworten, indem die in obigem Schema durch Punkte angegebenen konstanten Lösungen mit irgendeiner Kalziumform in Berührung gebracht werden, und bei 83° verfolgt wird, in welche sie sich verwandeln. Als Kalziumform ist meistens das aus Alabastergips erhaltene Kalziumsulfat benutzt, weil dasselbe sich leicht verwandelt. Verzichtet ist dabei auf den Unterschied zwischen Polyhalit und Krugit, weil derselbe sich qualitativ nicht so leicht zeigt und doch bei Bekanntsein des Polyhalitfeldes das Krugitgebiet als schmaler Streifen zwischen ersterem und Anhydrit gegeben ist.

Das Resultat dieser Voruntersuchung war folgendes:

1. Anhydrit ist stabil in *D*, *E*, *T*, *U*, *X* und *Z*.

2. In *S* und *Q* war in der betreffenden Weise keine Entscheidung zu erzielen. In *S* blieben Glauberit und Polyhalit, in *Q* Anhydrit und Krugit ungeändert.

3. In den übrigen Lösungen *V*, *W*, *Y*, *P* und *R* entstand Polyhalit.

Dieses Resultat läßt sich durch die Feldverteilung in nachstehender Figur zum Ausdruck bringen, in welcher aus nachher zu erörternden Gründen an-

[1] Seite 310.

genommen ist, daß in *S* Polyhalit, in *Q* Anhydrit die stabilen Kalziumformen sind.

Diese Figur zeigt gleichzeitig, um welche Grenzbestimmungen es sich handelt.

Zunächst sind vier Lösungen vorhanden, in denen drei Kalziumsalze zusammentreffen: *b'*, *f'*, *g'* und *k'*; dann ist an sechs Stellen die Lage der Grenze zu ermitteln.

Kaum lohnte es sich, alle diese Bestimmungen direkt zu machen, was immerhin eine langwierige Operation bedeutet, und so sind von den zehn in Betracht kommenden Fällen fünf direkt verfolgt, woraus das Ganze sich auf indirektem Wege mit genügender Sicherheit ergibt.

Das Auffällige im obigen Bilde, beim Vergleich mit demjenigen für 25°, ist die große Ausdehnung des Tripelsulfatgebietes, von Polyhalit und Krugit, besonders nach unten und nach rechts. Unten liegt die Grenze sehr nahe am Rande, was eine wesentliche Vereinfachung bedeutet; rechts überschreitet die Grenze die rote Linie, bringt also Polyhalit und Krugit in das Gebiet der chlorkalziumhaltigen Lösungen, was mineralogisch wichtig ist.

In den nachfolgenden Detailangaben ist mit den direkten Bestimmungen angefangen, zunächst der wenig wichtigen links oben in Fig. 3, Tafel **8**; dann kommt die untere Tripelsalzgrenze; daran reihen sich die am meisten interessierenden chlorkalziumhaltigen Lösungen, die, sich fortsetzend bis zur oberen Tripelsalzgrenze, den Abschluß bilden und sich indirekt fassen lassen.

I. Direkte Bestimmungen.

1. Grenzpunkt Glauberit-Polyhalit auf *KY* in *K'*.

Ausgehend von der Lösung *Y*:

$$1000H_2O\ 16Na_2Cl_2\ 10.5K_2Cl_2\ 42MgCl_2\ 14MgSO_4,$$

wurde mit Chlornatrium, Loeweit, Kieserit und Glauberit bei 83° gerührt, bis sich nach neun Tagen unter Polyhalitbildung die Chlorkonstanz einstellte. Die Analyse ergab dann:

17.88 Prozent Cl, 5.36 Prozent SO_4, 2.63 Prozent K und 5.14 Prozent Mg, also:

$$1000H_2O\ 17.3Na_2Cl_2\ 9.2K_2\ 42.3MgCl_2\ 15.2MgSO_4,$$

auf halbe Moleküle abgerundet:

$$1000H_2O\ 17.5Na_2Cl_2\ 9K_2Cl_2\ 42.5MgCl_2\ 15MgSO_4.$$

2. Grenzpunkt Glauberit-Polyhalit in *G'* bei *S*.

Ganz wie bei 25° liegt bei 83° die Glauberitgrenze so dicht an *S*, daß die Analyse kaum eine Differenz zu konstatieren erlaubt. Ausgehend von der Lösung *S*:

$$1000H_2O\ 43Na_2Cl_2\ 22.5K_2Cl_2\ 7.5MgSO_4\ 5.5Na_2SO_4,$$

wurde mit Glauberit, Polyhalit, Chlornatrium und Glaserit gerührt, immer bei 83°. Als dann der Magnesiumgehalt sank und die Zusammensetzung der Lösung sich also derjenigen in *G* näherte, wurde noch Natriumsulfat zugesetzt und bis zur Konstanz im Magnesiumgehalt (vierzehn Tage) gerührt. Die Analyse ergab dann:

16.66 Prozent Cl, 4.41 Prozent SO_4, 6.47 Prozent K, 0.65 Prozent Mg und 0.01 Prozent Ca,

also:

$$1000H_2O\ 43Na_2Cl_2\ 23.3K_2Cl_2\ 7.5MgSO_4\ 5.3Na_2SO_4\ 0.08CaSO_4,$$

auf halbe Moleküle abgerundet:

$$1000H_2O\ 43Na_2Cl_2\ 23.5K_2Cl_2\ 7.5MgSO_4\ 5.5Na_2SO_4\ 0.08CaSO_4.$$

3. Zusammentreffen von Glauberit, Polyhalit und Syngenit in *g'* im Glaseritfelde.

Auf Grund von anderweitigen Bestimmungen wurde hier von einer Lösung

$$1000H_2O\ 40Na_2Cl_2\ 30K_2Cl_2\ 4MgSO_4\ 6Na_2SO_4$$

ausgegangen und mit den im Titel erwähnten Körpern sowie Chlornatrium gerührt bis zur Chlorkonstanz, was neun Tage forderte. Die Analyse ergab dann:

18.26 Prozent Cl, 2.38 Prozent SO_4, 8.76 Prozent K, 0.36 Prozent Mg und 0.02 Prozent Ca,

also:

$$1000H_2O\ 41.6Na_2Cl_2 32K_2Cl_2 4.2MgSO_4\ 2.7Na_2SO_4\ 0.14CaSO_4,$$

auf halbe Moleküle abgerundet

$$1000H_2O\ 41.5Na_2Cl_2\ 32K_2Cl_2\ 4MgSO_4\ 2.5Na_2SO_4\ 0.14CaSO_4.$$

4. Grenzpunkt Syngenit-Polyhalit auf *FP* in *F'*.

Ein fünfzehntägiger Rührversuch, ausgehend von einer Lösung

$$1000H_2O\ 37Na_2Cl_2\ 36K_2Cl_2\ 5MgCl_2\ 7MgSO_4,$$

halbwegs zwischen *P* und *F*, mit Syngenit, Polyhalit, Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit als Bodenkörper, Chlorkonstanz als Merkmal, ergab:

18.95 Prozent Cl, 1.76 Prozent SO_4, 9.99 Prozent K, 0.26 Prozent Mg und 0.02 Prozent Ca,

also:

$$1000H_2O\ 40.5Na_2Cl_2\ 36.9K_2Cl_2\ 3.1MgSO_4\ 2Na_2SO_4\ 0.14CaSO_4,$$

auf halbe Moleküle abgerundet:

$$1000H_2O\ 40.5Na_2Cl_2\ 37K_2Cl_2\ 3MgSO_4\ 2Na_2SO_4\ 0.14CaSO_4.$$

5. Zusammentreffen von Syngenit, Polyhalit und Pentasalz in *f'* im Chlorkaliumfelde.

Auf Grund von anderweitigen Bestimmungen wurde hier von einer Lösung:

$$1000H_2O\ 40Na_2Cl_2\ 30K_2Cl_2\ 3MgSO_4\ 2Na_2SO_4$$

ausgegangen. Ein vierzehntägiger Rührversuch mit den im Titel erwähnten Salzen und Chlornatrium als Bodenkörpern, Chlorkonstanz als Merkmal, ergab:

19.31 Prozent Cl, 1.06 Prozent SO_4, 10.37 Prozent K, 0.23 Prozent Mg und 0.02 Prozent Ca,

also:

$$1000H_2O\ 40.3Na_2Cl_2\ 38.2K_2Cl_2\ 2.7MgSO_4\ 0.3Na_2SO_4\ 0.14CaSO_4,$$

auf halbe Moleküle abgerundet:

$$1000H_2O\ 40.5Na_2Cl_2\ 38K_2Cl_2\ 2.5MgSO_4\ 0.5Na_2SO_4\ 0.14CaSO_4.$$

II. Indirekte Bestimmungen.

1. Anwendung der Wilsonschen Regel.

Vor mehreren Jahren[1] wurde von Wilson eine einfache Regel aufgestellt für die Zusammensetzung der Lösungen, welche bei 25° an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigt sind. Dieselbe sagt aus, daß ein Molekül $MgCl_2$ ein Fünftel Molekül K_2Cl_2 verdrängt, also:

$$K_2Cl_2 + {}^1/_5MgCl_2 = \text{konst.}$$

Diese etwa 19 (damals 18 bis 20) betragende Konstante zeigte sich in den elf damals untersuchten Lösungen. Seitdem hat sich die Anzahl dieser Lösungen

[1] Seite 124.

vermehrt, und die Regel stimmt noch etwas besser, ist auch rationeller, falls Na_2SO_4 als negatives $MgCl_2$ in Rechnung gezogen wird. Es seien von diesen Lösungen nur die für die Hauptuntersuchung maßgebenden mit Rücksicht auf diese so formulierte Beziehung zusammengestellt:

Sättigung an ClNa, ClK und:	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$K_2Cl_2 + {}^1/_5 MgCl_2$
Ohne weiteres	19.5	—	19.5
Karnallit	5.5	70.5	19.6
Glaserit	20.0	−4.5	19.1
Glaserit und Schönit[1]	15.0	20.0	19.0
Schönit und Leonit	14.5	25.5	19.6
Leonit und Kainit	9.5	47.0	18.9
Kainit und Karnallit	6.0	68.0	19.6

Diese Zahlen schwanken also nur zwischen 18.9 und 19.6.

Eine ähnliche Beziehung zeigt sich bei den für 83° an Chlorkalium und Chlornatrium gesättigten Lösungen und sei hier angeführt, weil sie für die Zusammensetzung der chlorkalziumhaltigen Lösungen maßgebend ist; als Divisor ist jetzt 3.4 statt 5 zu nehmen:

Sättigung an NaCl, KCl und:	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$K_2Cl_2 + {}^1/_{3.4}$	Autor
Ohne weiteres	37.0	—	37.0	Sachs
Karnallit	10.0	92.0	37.1	Sachs
Glaserit	39.0	−4.5	37.7	Sachs
Glaserit und Langbeinit	33.5	13.0	37.3	Biach
Karnallit und Kieserit	12.0	86.5	37.4	Biach
Langbeinit und Kieserit	15.0	76.0	37.5	Biach
Glaserit, Syngenit und Polyhalit . .	37.0	−2.0	36.4	d'Ans
Syngenit und Pentasalz	38.5	−2.0	37.9	d'Ans
Syngenit, Pentasalz und Polyhalit .	38.0	−0.5	37.8	d'Ans

Diese Beziehung bietet einerseits eine gegenseitige Bestätigung der zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Autoren gemachten Bestimmungen, gibt aber auch einen wertvollen Einblick in die Zusammensetzung der chlorkalziumhaltigen Lösungen, wie sich nunmehr zeigen wird.

2. Zusammensetzung der chlorkalziumhaltigen Lösungen.

Die früher gemachte, ungemein zeitraubende Bestimmung[2], welche für die Chlorkalziumbildung in den Salzlagern grundlegend war und sich auf die

[1] Seite 91 und 225.

[2] Ebenda 312 ff.

Ermittlung der Lösung bezog, welche bei Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium bei 83° mit Pentasalz und Anhydrit im Gleichgewicht ist:

$$1000H_2O\ 32Na_2Cl_2\ 31K_2Cl_2\ 20.5CaCl_2\ 0.07CaSO_4\ ,$$

fügt sich ebenfalls der Wilsonschen Regel. Nur hat man das Chlorkalzium statt Chlormagnesium in Rechnung zu ziehen und bekommt dann die frühere Konstante:

$$31 + {}^{20.5}/_{3.4} = 37.$$

Da nun aber auch der Chlornatriumgehalt mit demjenigen der entsprechenden Chlormagnesiumlösung stimmt, wie Interpolation zwischen *B* und *E* ergibt:

$$1000H_2O\ 31Na_2Cl_2\ 31K_2Cl_2\ 20.5MgCl_2\ ,$$

sind sämtliche hier in Betracht kommenden Chlorkalziumlösungen, welche gleichzeitig an Chlorkalium und Chlornatrium gesättigt sind, der Zusammensetzung nach bekannt. Es sind die durch Interpolation zwischen *B* und *E* erhaltbaren, unter Ersatz von Chlormagnesium durch Chlorkalzium in molekularem Verhältnis.

3. Zusammentreffen von Polyhalit (Krugit), Pentasalz und Anhydrit im Chlorkaliumfelde. Tensimetrische Grenzbestimmung.

Eine für die natürliche Chlorkalzium- und Tachhydritbildung wichtige Frage blieb noch durch eine letzte Grenzbestimmung zu beantworten übrig, und zwar ob auch Polyhalit und Krugit in das Chlorkalziumgebiet rechts der roten Linie in Fig. 3, Tafel 8, hinübergreifen und wieweit. Damit hängt die Möglichkeit zusammen, daß aus Karnallit entstandene magnesium- und kaliumchloridhaltige Laugen unter Polyhalit- und Krugitbildung zu Chlorkalzium und Tachhydrit führen, nach der Gleichung (ohne Berücksichtigung des Wassers):

$$MgCl_2 + 2KCl + 6CaSO_4 = Ca_4MgK_2(SO_4)_6 + 2CaCl_2.$$

Die für diese Verhältnisse maßgebende Lösung ist diejenige, in der sich Krugit, Pentasalz und Anhydrit im Chlorkaliumfelde treffen. Sie muß unweit *b* liegen, da die untere Abgrenzung des Tripelsalzgebietes von links nach rechts in der Fig. 3, Tafel 8 sich immer mehr dem unteren Rand *CJ* nähert und in *G'* noch 7, 5, in *g'* noch 4, in *F'* nur 3 und in *f'* nur 2.5Mg auf $1000H_2O$ enthalten sind.

Zur Prüfung dieser Vermutung ist eine neue Methode der Grenzbestimmung angewandt, die eine unerwartet schnelle Feststellung erlaubte und vermutlich bei der letzten schwierigen Boratbearbeitung mit Erfolg anzuwenden ist. Die

Tensionsbestimmung erlaubt nämlich zu kontrollieren, ob zwei Lösungen einander naheliegen, wie hier vermutet wird, und auch deren ungefähre Zusammensetzung zu verfolgen.

Die Lösungen *b* und *E* wurden als Vergleichslösungen benutzt und verfolgt, wo sich die Tension der gesuchten Lösung *b'* zwischen beiden einschiebt. Die Tension in *E* war nach früherem 186 mm[1]; in *b* zeigte sich dieselbe in zwei Differentialtensimetern 1.9 und 2.1 mm tiefer als in *B* (mit 273 mm[1]), also 271 mm.

Nunmehr wurde im Tensimeter einerseits die konstante Lösung *B* in bekannter Weise mit Bodenkörpern im Überschuß gebracht, andererseits eine halbwegs zwischen *E* und *b* liegende Lösung (0.5 ccm) mit 3 g Pentasalz, je 1 g Chlorkalium und Chlornatrium, etwas Anhydrit und Krugit fein verrieben und gemischt. Die allmähliche Krugitbildung unter Festlegung des Chlormagnesiums nach Gleichung (unter Fortlassung des Wassers):

$$2Ca_5K_2(SO_4)_6 + MgCl_2 = Ca_4MgK_2(SO_4)_6 + 6CaSO_4 + 2KCl$$

zeigte sich in einer Tensionszunahme seitens dieser Lösung, deren Minderbetrag von 43 auf 29 sank. Ein weiterer Versuch mit dieser so entstandenen Lösung führte zu 18 und von dieser ausgehend zu 6 mm.

Als so die vermutete Lage der gesuchten Lösung nahe bei *b* bestätigt war, wurde im entscheidenden Versuch von *b* ausgegangen und 0.5 g davon überschüttet mit 2.5 g Krugit, 1.5 g Anhydrit und etwas Chlornatrium, Chlorkalium und Pentasalz. Gegen *B* stellte sich nun ein Minderdruck von 4 mm ein im Mittel von 6 Versuchen, und *b'* hätte eine Tension, die nur 2 mm von derjenigen in *b* differiert. Deren Zusammensetzung ließe sich also durch Interpolation ermitteln.

Bemerkt sei noch, daß hiermit eine Reihe von Lösungen angedeutet ist, aus der sich der schwer darstellbare Krugit erhalten ließe.

Die schon anfangs erwähnte nahe Lage von der obigen Krugitgrenze und *Q* wurde ebenfalls durch Tensionsversuche festgestellt. Sowohl von *Z* wie von *R* ausgehend, stellte sich die Tension so nahe bei derjenigen in *Q* ein, daß wohl unweit 83° die betreffende Grenze gerade an *Q* vorüberschreitet. Einfachheitshalber ist in Fig. 3, Tafel 8 noch angenommen, daß die Grenze unterhalb jener Temperatur liegt, wie bei 25°.

[1] Seite 250.

XLVIII. Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrokalzit, Trikalziumpentaborat und die künstliche Darstellung von Pandermit.

Die Verfolgung der natürlichen Borate, welche den Abschluß der ganzen Untersuchung bildet, ist nunmehr nach einem bestimmten Plan durchführbar, der zunächst hier vorgelegt wird.

Die elf in Frage kommenden natürlichem Verbindungen lassen sich nach der Schwierigkeit, welche voraussichtlich deren Untersuchung mit sich bringt, anordnen. Dazu kann eben die früher aufgestellte Regel verwendet werden, wonach die Verzögerung, welche die wesentliche Schwierigkeit bildet, zunimmt von den Salzen der Salzsäure ClH zu denjenigen der Schwefelsäure SO_4H_2, und von diesen wiederum zu denjenigen der Borsäure BO_3H_3. Ebenso steigt sie von den Kali- und Natronsalzen (K, Na)OH zu denjenigen von Kalk und Magnesia (Ca, Mg)O_2H_2 an.

Dementsprechend sind die Borate in folgenden drei Gruppen unterzubringen:

1. Borate mit einwertigem Ion:
   - *A.* Tinkal $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$,
   - *B.* Oktaedrischer Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$.
2. Doppelborate von Kalzium und Magnesium mit einwertigem Ion:
   - *A.* Boronatrokalzit $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$,
   - *B.* Kaliborit $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$,
   - *C.* Borazit $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$.
3. Kalzium- und Magnesiumborate ohne einwertiges Ion:
   - *A.* Pandermit $Ca_8B_{20}O_{38} \cdot 15H_2O$,
   - *B.* Kolemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$,
   - *C.* Borokalzit $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$,
   - *D.* Pinnoit $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$,
   - *E.* Ascharit $Mg_4B_4O_{16} \cdot 2H_2O$,
   - *F.* Sulfoborit $Mg_9S_3O_{12}B_8O_{18} \cdot 12H_2O$.

Von sämtlichen Vorkommen sind Darstellungsweise und Gebietsumschränkung zu ermitteln.

Die von Gruppe zu Gruppe ansteigende Schwierigkeit zeigt sich nun schon am Stadium, in dem sich die betreffende Untersuchung befindet. Die Untersuchung der ersteren Gruppe ist vollständig erledigt durch eine frühere Arbeit[1].

In der zweiten Gruppe ist die Aufgabe bis zur Hälfte gelöst, indem sämtliche dahingehörigen Körper künstlich erhalten wurden; der Borazit schon vor längerer Zeit durch Schmelzversuche[2], erst viel später in Lösungen[3]. Boronatrokalzit wurde vor nicht langer Zeit durch de Schulten erhalten[4]; Darstellung von Kaliborit ist bereits oben beschrieben[5]. Die Gebietsumgrenzung der drei Körper bleibt jedoch noch festzustellen.

In der dritten Gruppe ist noch das wenigste erst getan, indem bis jetzt nur einer der darin vorkommenden Körper, nämlich Pinnoit, künstlich dargestellt werden konnte[6].

Die hier vorliegende Arbeit enthält die Gebietsumgrenzung des Boronatrokalzits, welche die künstliche Darstellung des Pandermits mit sich brachte, sowie ein neues Kalziumborat, das als Mineral noch nicht aufgefunden wurde, doch als solches möglicherweise vorkommt.

1. Spaltung und Bildung von Boronatrokalzit.

Dessen Fortfallen bei 70°.

Indem die Feststellung des Gebietes von Boronatrokalzit bei den extremen Temperaturen von 25° und 83° zu verfolgen war, bot sich eine nicht unwesentliche Vereinfachung in der Tatsache, daß bei der letzteren Temperatur Boronatrokalzit durch Spaltung in die Einzelborate gänzlich fortgefallen ist.

Dieses Ergebnis ging daraus hervor, daß, während sich Boronatrokalzit bei 25° in den verschiedensten Lösungen bildete, dies bei 83° ausblieb, auch dort, wo dasselbe am ersten zu erwarten wäre. Die Gegenprobe, Verfolgung von Boronatrokalzit als solches, ergab, in Übereinstimmung mit obigem, Anzeige des Zerfalls unter Ausscheidung eines Dikalziumtriborats $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, sogar bei Anwesenheit von Borax, und so lag die Schlußfolgerung nahe, daß es sich handelt um eine Spaltung in Kalziumborat und oktaedrischen Borax nach der Gleichung:

$$2NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O + Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O + 4H_2O.$$

---

[1] Seite 306.

[2] Heintz und Richter, Pogg. Ann. **90**, 613.

[3] de Gramont, Compt. rend. **111**, 43.

[4] Ebendaselbst **132**, 1576.

[5] Seite 207.

[6] Seite 204.

Nachdem die qualitative Natur der Zersetzung durch Isolierung der Produkte festgestellt war, wurde die Umwandlungstemperatur dilatometrisch verfolgt. Die betreffende Spaltung tritt bei Boronatrokalzit ohne weiteres erst oberhalb 100° ein, und auf die genaue Ermittlung der Temperatur mußte verzichtet werden, da unterderhand ein neues Borat auftritt, das sofort zu beschreiben ist und die Spaltungstemperatur erniedrigt. Nur sei noch hinzugefügt, daß die umgekehrte Reaktion verfolgt wurde und zu einer überaus bequemen Darstellung des Boronatrokalzits führte, die hier zu erwähnen ist.

Darstellung von Boronatrokalzit. Wiewohl schon von de Schulte eine Darstellungsweise von Boronatrokalzit angegeben ist, sei doch im nachfolgenden ein Verfahren beschrieben zur Erhaltung dieses Minerals, welches für die ganze Boratuntersuchung sehr wertvoll war.

Zunächst wurde im Anschluß an die obige Gleichung Borax und Dikalziumtriborat genommen, letzteres jedoch mit neun Molekülen Kristallwasser, also $Ca_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O$. Zur Beschleunigung wurde in gesättigter Chlornatriumlösung gearbeitet, und z. B. 600^{ccm} hiervon mit 60^{gr} des erwähnten Borats und 50^{gr} Borax bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Wegen des Zusammenbackens ist Schütteln erwünscht, und nach ein paar Tagen, unter Einimpfung mit Boronatrokalzit, zeigt die mikroskopische Beobachtung, daß sich die Umwandlung vollzogen hat. Noch leichter gestaltet sich die Darstellung, falls man vom leicht erhältlichen Monoborat ausgeht[1], und z. B. 110^{gr} von diesem ($CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$) mit 40^{gr} Borsäure, 100^{gr} Borax, 450^{gr} Chlornatrium und 2500^{ccm} Wasser behandelt in obiger Weise. Auswaschen mit Wasser, dann mit 50 prozentigem, schließlich mit gewöhnlichem Alkohol liefert nach Trocknen ein analysenreines Produkt.

Das Trikalziumpentaborat. Wie schon erwähnt, bildet sich bei der Spaltung von Boronatrokalzit anfangs Dikalziumtriborat, das nach einiger Zeit von einem neuen Borat gefolgt wird. Dies entsteht sofort nach Einimpfen, und so läßt es sich aus Boronatrokalzit durch Erhitzen in Boraxlösung erhalten. Auch der nach obigem dargestellte Boronatrokalzit läßt sich ohne vorhergehende Abtrennung durch Erhitzen in der Flüssigkeit, in der die Bildung stattfand, in die neue Verbindung überführen.

Die Analyse[2] ergab:

B_2O_3	CaO	H_2O	
50.2	24.4	—	
51.7	24.1	23.1	
51.4	24.7	23.9	($Ca_3B_{10}O_{18} \cdot 9H_2O$)

[1] Meyerhoffer und van 't Hoff, Liebens Jubiläumsheft.

[2] Das ganz einfache analytische Verfahren ist in der Note 1 erwähnten Arbeit beschrieben.

Die Verbindung sieht fast aus wie Boronatrokalzit, feine Nadeln, jedoch etwas kompakter und dadurch deutlicher doppelbrechend und ist nicht so fähig, eine große Flüssigkeitsmenge zu verfilzen. Soviel bekannt, ist dies Kalziumborat noch nicht natürlich angetroffen; als, wie es scheint, stabiles Spaltprodukt von Boronatrokalzit muß jedoch vorderhand mit dem Auftreten gerechnet werden.

Spaltungstemperatur von Boronatrokalzit. Nach dieser Beschreibung des Spaltproduktes seien die Versuche zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur erwähnt, und zwar in der Reihenfolge, wie sie angestellt wurden.

Ein Dilatometer wurde beschickt mit Boronatrokalzit, etwas Borax und Kalziumborat $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, Petroleum als Füllflüssigkeit. Durch Erwärmen auf 65° vollzog sich unter Ausdehnung die Bildung von oktaedrischem Borax. Weiteres Erhitzen bei 100° gab während zwei Tagen keine Andeutung von Veränderung; am dritten Tage starker Anstieg (offenbar durch neu aufgetretenes Trikalziumpentaborat), der sich auch noch bei 90° und bei 85° zeigte. Inzwischen hatte sich die Umwandlung ganz vollzogen, Rückverwandlung ließ sich nicht beobachten, und das Dilatometer enthielt das neue Pentaborat.

Schon unterhalb 85° fällt also Boronatrokalzit ohne weiteres ab, und da Anwesenheit von Chlornatrium in den Salzbildungen derartige Wasserspaltungen um etwa 20° erniedrigt, fällt Boronatrokalzit bei 83° aus der Untersuchung ganz fort.

Anschließend wurde bestimmt, welche die höchste Temperatur des natürlichen Auftretens von Boronatrokalzit ist, die Temperatur also, bei der sich dieses Mineral in Anwesenheit von Chlornatrium spaltet. Dazu wurde ein Dilatometer mit demselben (6^{gr}), Chlornatrium (3^{gr}), Borax und Pentaborat (je 0^{gr}.8) beschickt. Nachdem sich bei 65° die Bildung von oktoedrischem Borax vollzogen hatte, trat bei 83° ein allmähliches Steigen sofort ein, was den vermuteten Fortfall von Boronatrokalzit bei dieser Temperatur bestätigte. Das Steigen hielt bei 80°, 75° und 70° an, bei 65° trat Konstanz ein, wiewohl die Verwandlung sich noch nicht ganz vollzogen hatte; Rückbildung erfolgte im Dilatometer, sogar bei gewöhnlicher Temperatur, kaum merkbar. Dieselbe ließ sich dagegen verfolgen in einem Rührversuch mit Boronatrokalzit und einer an Borax und Chlornatrium gesättigten Lösung, beide im Überschuß. Nach Spaltung des Boronatrokalzits bei 83° wurde abgekühlt, auf 80° zunächst, und dann jeden Tag um 5°, immer unter Rühren. Bei 65° erstarrte das Ganze allmählich unter Bildung von Boronatrokalzit, der, wie erwähnt, eine große Flüssigkeitsmenge verfilzt. Die natürliche Boronatrokalzitbildung ist also bis rund 70° möglich.

2. Existenzgebiet von Boronatrokalzit bei 25°.

Um den jetzt nur noch nötigen Einblick in das Existenzgebiet bei 25° zu erleichtern, sei das Schema (Fig. 4, Tafel 8) für diese Temperatur hier wiedergegeben, welches das Auftreten von Borax mit umfaßt; offenbar handelt es sich ja, da Boronatrokalzit eine Doppelverbindung von Natriumborat ist, in erster Linie um boraxhaltige Lösungen.

Die rote Linie begrenzt die unterhalb liegenden Lösungen, welche Borax enthalten und magnesiumfrei sind; oberhalb liegen die magnesiumhaltigen und boraxfreien. Wegen der geringen Löslichkeit der Magnesiumborate ist das Nebeneinandervorkommen von Borax und Magnesiumsalzen praktisch ausgeschlossen.

Es handelt sich nun um Feststellung der Lösungen, welche bei 25° mit Boronatrokalzit im Gleichgewicht sind, aus denen sich also dieses Mineral bilden kann.

Im einfachsten Fall, bei Sättigung an Chlornatrium allein, zeigte sich bei 25° die große Neigung zur Boronatrokalzitbildung durch eine doppelte Zersetzung von Kalziumborat und Chlornatrium unter Bildung von Chlorkalzium. Sowohl das künstliche Monoborat $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$ wie der natürliche Kolemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ verwandelten sich in dieser Weise in Boronatrokalzit. Hiermit ist gleichzeitig eine zweite natürliche Bildungsweise von Chlorkalzium gegeben[1].

Die erwähnte Beobachtung schließt die Tatsache in sich, daß auch in den Lösungen, die in Fig. 4, Tafel 8 mit O, C, G, F und B bezeichnet sind und neben Chlornatrium noch Sättigung an Borax aufweisen, die Kalziumborate sich in Boronatrokalzit verwandeln werden. Für B und C wurde dies direkt festgestellt und auch gefunden, daß Gips in denselben sich in Boronatrokalzit verwandelt.

Auch in den Lösungen H, S, M und E liegen die Verhältnisse einfach, indem Boronatrokalzit sich in denselben bei 25° alsbald verwandelt. In H, S und M bilden sich Sulfoborate, in E hält sich das genannte Mineral noch am längsten; nach Einimpfung mit Pinnoit und Kaliborit entwickeln sich aber diese unter Aufzehrung des Boronatrokalzits. Auf der Grenzlinie B_1C_1 scheint auch ungefähr die Grenze der Boronatrokalzitbildung zu liegen. Zwar ist noch Chlornatrium vorhanden, aber die anderen mitanwesenden Salze erschweren durch ihre wasseranziehende Wirkung das Entstehen von Boronatrokalzit, das ja von Wasseraufnahme begleitet ist. Dies muß sich im Endpunkt F_1 am meisten geltend machen.

Festgestellt wurde, daß in C_1 und B_1 Boronatrokalzit entsteht. In ersterer Lösung wurde dies beobachtet bei Berührung mit den stabilsten künstlichen

[1] Seite 317.

Boraten (der stabilen Modifikation von $CaB_2O_4 \cdot 4H_2O$ und dem Triborat $CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$) ebenfalls mit dem natürlichen Kolemanit und Borokalzit, welch ersterer von beiden am schnellsten sich verwandelte. In B_1 änderten diese Mineralien sich ebenfalls in gleichem Sinne; auch wurde in dieser Lösung das Entstehen von Boronatrokalzit aus Kaliborit und Gips beobachtet.

In F_1, der entscheidenden Lösung, wurden die Verhältnisse besonders verfolgt und diese Lösung in Berührung gebracht mit Kolemanit, Borokalzit, Pandermit und Boronatrokalzit. Man scheint hier gerade auf der Grenze zu sein: Boronatrokalzit bildet sich nicht, scheint sich aber auch nicht weiter zu verwandeln, nachdem etwas Syngenit gebildet ist. Kolemanit, Borokalzit und Pandermit bilden zunächst Syngenit, und zwar mit einer Leichtigkeit nach erwähnter Reihenfolge; dann aber entsteht noch eine zweite Verbindung, deren Natur noch nicht festgestellt wurde, und die eingebrachten Kalziumborate verschwinden.

Wenn also B_1C_1 der ungefähren Grenze der Boronatrokalzitbildung entspricht, ist auch die Paragenese vollständig festgestellt. Das betreffende Mineral kann, außer mit seinen Bestandteilen, Borax und Kalziumborat, vorkommen mit Chlornatrium, Natriumsulfat, Glaserit, Chlorkalium, Glauberit, Syngenit, Pentasulfat, Gips und Anhydrit.

3. Künstliche Darstellung von Pandermit.

Daß so einfache Verbindungen wie Pandermit, Kolemanit und Borokalzit, drei saure Kalziumborate, noch nicht künstlich dargestellt sind, hängt mit der mehrfach erwähnten Verzögerung zusammen, welcher man bei Boraten zweiwertiger Metalle auf Schritt und Tritt begegnet. Schon die einfachere Aufgabe, Kalziumborate kristallinisch zu erhalten, ohne noch dabei besonders die natürlichen zu berücksichtigen, ist nicht so ganz leicht. Sie wurde von Ditte bis zu einer gewissen Höhe gelöst[1].

Auf diese Arbeit wurde dann weiter fortgebaut, auf gewöhnlich chemischem Wege zunächst, in der Richtung der natürlichen Borate, die sich dabei buchstäblich verbarrikadiert zeigen durch andere weniger stabile. An anderer Stelle[2] habe ich das Resultat dieser letzten, gemeinschaftlich mit Meyerhoffer ausgeführten Untersuchung veröffentlicht. Die natürlichen Kalziumborate bekommt man in dieser Weise nicht oder ungemein schwierig.

Günstiger gestalteten sich die Resultate, als statt des einfachen chemischen Verfahrens auf geologischer Grundlage mit den Flüssigkeiten gearbeitet wurde, aus denen die natürlichen Borate entstanden sein müssen, und diese sind jetzt

[1] Ann. de Chim. et de Phys. (5) **30**, 248.

[2] Siehe Fußnote auf Seite 326.

bekannt. Um dabei weniger stabile Formen möglichst auszuschließen, ist es zweckmäßig, von einem Naturprodukt auszugehen; dann muß aber geeignet gewählt werden, weil mitunter eine unbesiegbare Resistenz alle Verwandlung ausschließt. Hier zeigte sich nun der künstliche Boronatrokalzit besonders geeignet, und war für die Untersuchung der Kalziumborate was der so leicht verwandelbare Gips aus Alabastergips und Wasser für die Verfolgung der natürlichen Anhydritbildung war. Ursache ist in beiden Fällen offenbar die feinfaserige Struktur, welche eine Oberflächenausdehnung mit sich bringt, die durch Verreiben kaum erreichbar sein dürfte, und sich in der mehrfach erwähnten Fähigkeit äußert, große Flüssigkeitsmengen zu verfilzen.

Die Bildung von Pandermit erfolgte dann durch Zerfall von Boronatrokalzit in der an Chlorkalium und Chlornatrium gesättigten Lösung B_1 der Fig. 4, Tafel 8. Allerdings findet sie langsam statt, so daß man am besten beim Siedepunkt der betreffenden Lösung arbeitet. Boronatrokalzit ist dann sofort verwandelt in ein Produkt, dessen Analyse auf Pandermit stimmt; die kristallinische Ausbildung, begleitet von auftretender Doppelbrechung, entwickelt sich aber erst sehr allmählich und nimmt drei bis vier Tage in Anspruch. In dieser Weise gaben z. B. 5^{gr} Boronatrokalzit in einer Lösung von 45^{gr} NaCl und 55^{gr} KCl in 180^{gr} H_2O etwas mehr als 2^{gr} Pandermit, was der Theorie entspricht. Die Analyse des ausgewaschenen Produkts, das kaum noch eine Chlorreaktion zeigte, ergab folgendes:

31.4 Prozent CaO, 48.9 Prozent B_2O_3, 18.9 Prozent H_2O.

Über die Zusammensetzung des (in Begleitung von Gips aufgefundenen) Pandermits (Priceits) liegen verschiedene Angaben vor[1]. Einerseits wird das Verhältnis zwischen CaO und B_2O_3 als 2 : 3, andererseits als 4 : 5 angegeben. Die neueren Analysen stimmen auf letzteres. Die Analyse eines natürlichen Pandermits ergab mir:

31.7 Prozent CaO, 49.8 Prozent B_2O_3, 18.4 Prozent H_2O

in vollständiger Übereinstimmung mit der letztvorliegenden Analyse von Kraut:

32.3 Prozent CaO, 49,9 Prozent B_2O_3, 18.2 Prozent H_2O.

Sämtliche Analysen stimmen also auf 4 : 5 für das Verhältnis zwischen CaO und B_2O_3.

---

[1] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, vom Rath, 1878, 1220; Rammelsberg, 1884, 1926; Whitefield, 1887, 450; Gilbert, 1893; Kraut, Zeitschr. für anal. Chemie **36**, 165.

Was den Vorzug anbelangt, welchen das Arbeiten mit natürlichen Lösungen statt des gewöhnlichen chemischen Weges hat, so ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß die im ersten Fall vorhandenen Chloride die Bildungstemperaturen erniedrigen, das Arbeiten bei etwas höheren Siedepunkten gestatten und schließlich, indem sie Kalziumborat etwas lösen, die Verwandlungen beschleunigen. Natürlich wäre auch auf chemischem Wege, durch Arbeiten im Einschmelzrohr mehr erreichbar, doch dann entfernt man sich von den natürlichen Vorgängen, welche die Untersuchung eben verfolgt.

IL. Künstliche Darstellung von Kolemanit.

Die besondere Fähigkeit des Boronatrokalzits natürliche Kalziumborate zu bilden, welche die künstliche Darstellung von Pandermit ermöglichte[1], hat nunmehr auch zu einer geeigneten Darstellung von Kolemanit geführt. Da die einleitenden Versuche hierbei sich auf die Zersetzung von Boronatrokalzit durch Wasser bezogen, seien dieselben zunächst erwähnt.

I. Zerlegung von Boronatrocalcit durch Wasser.

Die in der Literatur gefundenen Angaben über die Zersetzung von Boronatrokalzit durch Wasser liegen weit zurück. L e c a n u[2] erhielt durch Einengen des wässerigen Auszugs ein Kalziumborat, das er als $(CaO)(B_2O_3)_2 \cdot 4H_2O$ beschrieb; K r a u t dagegen bei ähnlichem Verfahren ein Borat der Zusammensetzung $(CaO)_2(B_2O_3)_3 \cdot 6H_2O$.[3] Daneben untersuchte letzterer den Rückstand und fand denselben äußerlich von Boronatrokalzit wenig verschieden, jedoch bedeutend ärmer an Natrium. Unten ist hierauf einzugehen.

In meinen Versuchen bin ich von der Bildung des Pandermits, eines in der Natur vorkommenden Tetrakalziumpentaborats, ausgegangen, das ich bei etwa 110° aus Boronatrokalzit und einer an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigten Lösung erhielt. Ein erster Schritt weiter war die zufällig gefundene Tatsache, daß diese Pandermitbildung in Gefäßen von Porzellan viel glatter verläuft als in solchen von Glas, und so wurden alle weiteren Versuche in ersteren ausgeführt. In dieser Weise arbeitend, fand ich, daß Wasser allein (im Verhältnis von etwa 40 : 1) Boronatrokalzit schon bei 100° innerhalb 48 Stunden quantitativ in Pandermit verwandelt, der auch besser die natürlichen Formen zeigt. Der große Wasserüberschuß ist nötig, um der Bildung von borsäurereicheren Kalziumboraten vorzubeugen. Nach früherem spaltet ja ohne Wasser der Boronatrokalzit ein Trikalziumpentaborat ab.

Diese Spaltung unter Pandermitbildung findet auch noch bei tieferen Temperaturen statt; sogar bei gewöhnlicher Temperatur entstehen schließlich stark doppelbrechende Kristallaggregate, wie ich sie auch beim analysierten

[1] Seite 324.

[2] Journ. f. Pharm. III, 24, 22.

[3] Arch. f. Pharm. II, 112. 35.

künstlichen Pandermit vorfand; dieses Mineral ist also nicht als Bildungsprodukt höherer Temperatur anzusehen, was das Vorkommen in Begleitung von Gips (statt Anhydrit) bestätigt.

Indessen tritt bei niederer Temperatur eine andere Erscheinung in den Vordergrund, und zwar die Neigung zur Bildung von Boraten, die reicher an Borsäure sind, besonders von Dikalziumtriboraten, zu denen auch Kolemanit gehört. So entwickelt sich in der erwähnten Mischung von Wasser und Boronatrokalzit bei 90° das früher[1] beschriebene Heptahydrat $(CaO)_2(B_2O_3)_3 \cdot 7H_2O$ nach Einimpfung mit demselben in bester Ausbildung, und diese Verwandlung ist wohl jetzt die beste Darstellungsweise des erwähnten Körpers. Um der Bildung von Pandermit vorzubeugen, ist es geeignet, eine kleine Menge Borsäure (0.5 auf 100 Wasser) hinzuzufügen.

Bei noch tieferer Temperatur tritt dann vorwiegend das ebenfalls früher beschriebene höhere Hydrat $(CaO)_2(B_2O_3)_3 \cdot 9H_2O$ auf, nach Einimpfen mit demselben, und eine so bei etwa 60° durchgeführte Operation ist auch für diesen Körper jetzt die leichteste Darstellungsweise. Bei sehr hohen Temperaturen würden wohl Monoborate entstehen; bei tieferen noch stärker saure Borate als die obigen. Ersteres zu verfolgen hatte keinen Zweck, weil Monoborate natürlich nicht gefunden sind; letzteres scheint von Kraut beobachtet zu sein, indem die Analysen des mit Wasser behandelten Boronatrokalzits auf ein ungeändertes Verhältnis zwischen Base und Borsäure 3 : 5 hinwiesen. Dies legt die Vermutung einer Bildung von Trikalziumpentaborat nahe, das vom Borokalzit wenig verschieden aussieht. Auch diese Verbindung ist jedoch, als nicht natürlich aufgefunden, in dieser Beziehung nicht weiter verfolgt.

2. Darstellung von Kolemanit.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kolemanits $(CaO)_2(B_2O_3)_3 \cdot 5H_2O$ ist in der Literatur zweimal als Kunstprodukt erwähnt, bevor der Kolemanit natürlich aufgefunden wurde. Einmal wird dieselbe von Rose als amorphes Produkt beschrieben[2]; das andere Mal erwähnt sie Kraut als Entwässerungsprodukt des entsprechenden Hexahydrats (S. 332). Bei dem überaus schwierigen Entstehen des Kolemanits können die erwähnten Körper damit unmöglich identisch sein. Roses Verbindung ist amorph, und das durch Effloreszieren über Schwefelsäure aus Hexahydrit entstehende Produkt dürfte alles andere als Kolemanit sein.

Bei meinen Versuchen bin ich von der Verwandelbarkeit des Boronatro-

[1] Meyerhoffer und van 't Hoff, Liebens Festschrift.

[2] Ann. der Pharm. **84**, 228.

kalzits, welche auch bei der natürlichen Bildung von Kalziumboraten eine Rolle gespielt haben mag, ausgegangen. Der Kolemanit $(CaO)_2(B_2O_3)_3 \cdot 5H_2O$ bildet einerseits das dritte Glied in der eben erwähnten Dikalziumtriboratreihe und liegt andererseits zwischen dem aus Boronatrokalzit erhaltbaren Pandermit, einem Tetrakalziumpentaborat und Trikalziumpentaborat. Beide Andeutungen wurden verfolgt.

Um den Kolemanit als Glied zwischen Pandermit und Trikalziumpentaborat zu fassen, wurde Boronatrokalzit bei 100° mit Borsäurelösungen von ansteigender Stärke behandelt, jedoch werden, auch bei Einimpfen mit Kolemanit, nur Pandermit und Trikalziumpentaborat in bester Ausbildung erhalten, oder auf der Grenze Mischungen von beiden, die sich unter dem Mikroskop sehr deutlich als solche zeigten. Ähnliches ergab die zweite Versuchsreihe, in der bei allmählich höheren Temperaturen gearbeitet wurde. Boronatrokalzit gab, auch nach Einimpfen mit Kolemanit, nur das Heptahydrat der Kolemanitreihe oder Pandermit bzw. Mischungen von beiden.

Bei dem Mißlingen dieser immerhin etwas orientierenden Versuche wurden die Umstände festgestellt, unter denen Kolemanit entstehen muß, und dann alle Mittel zur Erleichterung der Bildung hinzugezogen, was schließlich zum Ziele führte.

Wann Kolemanit entstehen muß, lehrte eine Löslichkeitsbestimmung. Sie wurde in gesättigter Chlornatriumlösung ausgeführt, in der die Verwandlung bzw. die Bildung der Kalziumborate, wegen der größeren Löslichkeit in diesem Medium, leichter vor sich geht als in Wasser. Diese Lösung $1000H_2O\ 59Na_2Cl_2$ wurde bei 83° zunächst mit Kolemanit abgesättigt. Der erhaltenen Lösung entsprach nach drei Tagen an der Hand einer Kalkbestimmung:

$$1000H_2O(59Na_2Cl_2)\ 0.34CaO(0.51B_2O_3).$$

Nach Erhöhung der gelösten Kalkmenge durch Sättigung des Filtrats mit dem unter diesen Umständen instabilen Nonohydrat auf 0.4 sank dieselbe in 24 Stunden beim Rühren mit Kolemanit auf 0.33, was schon eine Andeutung von Kolemanitbildung enthält.

Das höhere Hydrat $(CaO)_2(B_2O_3)_3 \cdot 7H_2O$ gab nach vier Tagen 0.36 CaO in Lösung, welche Menge nach Erhöhung in der obigen Weise beim Rühren mit Heptahydrat auf denselben Wert zurücksank. Bei 83° ist also der Kolemanit in gesättigter Chlornatriumlösung weniger löslich als Heptahydrat und muß sich schließlich bei dieser Temperatur in genanntem Medium aus Heptahydrat bilden.

Nachdem dies festgestellt war, wurde ein Dilatometer mit der Mischung von Kolemanit und Heptahydrat (zu gleichen Teilen, um die Verwandlung möglichst zu begünstigen), etwas Kochsalz und dessen gesättigter Lösung als

Füllflüssigkeit beschickt. Dies Dilatometer zeigte bei 83° eine sehr deutliche Kontraktion (24 mm an der Skala). Als dieselbe sich nach 48 Stunden vollzogen hatte, war der ganze Inhalt in Kolemanit verwandelt, mit 27.2 Prozent CaO und 50.6 Prozent B_2O_3 statt der theoretischen 27.2 Prozent und 50.9 Prozent. Da die Ausbildung zu wünschen übrig ließ, was bei dem so schön kristallisierenden Kolemanit befremdete, wurde das spezifische Gewicht bestimmt und identisch mit demjenigen des natürlichen auf 2.42 gefunden (bei 14° gegen Wasser von derselben Temperatur).

Die etwas auffallende Kontraktion bei Wasserabspaltung wurde durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts vom Heptahydrat bestätigt, das sich auf 2.12 ergab. Das Molekularvolumen von $(CaO)_2(B_2O_3)_3 \cdot 7H_2O$ ist demnach 211.3, dasjenige von Kolemanit 170.2; die zwei Wassermoleküle 36 nehmend, ergibt sich eine Kontraktion von 5.1 ccm bei der Bildung eines Grammoleküls Kolemanit, was auch dem direkten Befund quantitativ entsprach (gefunden 0.013 ccm Kontraktion pro Gramm Heptahydrat; berechnet 0.012).

Nunmehr wurde Boronatrokalzit herangezogen. Zunächst zeigte sich, daß die Umwandlung von Heptahydrat in Kolemanit, bei Anwesenheit von Chlornatrium, auch bei bedeutend tieferen Temperaturen vor sich geht; sogar bei 40° ließ sich noch die allmähliche Kontraktion beobachten, langsamer, jedoch unter Bildung eines besser entwickelten Produkts. Daraus geht hervor, daß auch Boronatrokalzit, welches mit Wasser bei diesen Temperaturen Heptahydrat geben kann, bei Anwesenheit von Chlornatrium und nach Einimpfen schließlich Kolemanit bilden muß. Dies hat sich in vollem Umfang bewährt.

Die geeignetste Temperatur zur Bildung von Kolemanit aus Boronatrokalzit und gesättigter Chlornatriumlösung schien bei etwa 70° zu liegen. 140^{ccm} Wasser, 50^{gr} Chlornatrium, 4^{gr} Boronatrokalzit (und $0^{gr}.4$ Borsäure zur Vorbeugung von Pandermitbildung) wurden mit $0^{gr}.5$ des künstlichen Kolemanits, die also $0^{gr}.25$ Naturprodukt enthalten, geimpft. Nach achttägigem Erhitzen in Porzellanflaschen ist Kolemanit in quantitativer Ausbeute, mit 27.2 Prozent CaO und 50.3 Prozent B_2O_3, schon ziemlich wohl ausgebildet entstanden. Unter dem Mikroskop zeigt sich in den ersten Tagen etwas Heptahydrat, das aber bald aufgezehrt wird.

Was sich bei der Kolemanitbildung gezeigt hat, ist, daß in den schwierigen Fällen durch Einimpfen in erheblicher Menge Klarheit geschaffen wird. Das Heptahydrat kann für sich längere Zeit mit Chlornatrium erhitzt werden, ohne Kolemanit zu liefern, und auch nach Einimpfen mit kleinen Mengen, wie gewöhnlich, würde die Kolemanitbildung der Beobachtung entgehen; forciert man, durch Erhöhung der Temperatur, so entsteht Pandermit. Vielleicht gestaltet auch die künstliche Darstellung des Diamanten sich günstiger bei geeignetem Impfen.

Schließlich zeigt sich in den nunmehr untersuchten natürlichen Boraten von Kalzium und Magnesium, wie die Schwierigkeit mit der Borsäure ansteigt: Pinnoit, mit dem Verhältnis zwischen Borsäure (B_2O_3) und Base (MgO) 1 : 1, wurde zuerst erhalten; Pandermit, wo dasselbe 5 : 4 ist, kam dann; viel schwieriger war die Aufgabe bei Kolemanit mit 3 : 2; bei Borokalzit mit 2 : 1 ist sie noch nicht gelöst.

3. Bildungstemperatur von Kolemanit.

Bei der Schwierigkeit, auf die ich bei der Kolemanitdarstellung stieß, war die nächstliegende Vermutung, daß eine höhere Bildungstemperatur hier eine Rolle spielt. Die erwähnten Beobachtungen erlauben diese Temperatur zu verfolgen, durch Feststellung derjenigen, unterhalb der sich Kolemanit in Heptahydrat verwandelt. Um die tiefste bezügliche Temperatur zu fassen, mußte statt Chlornatriumlösung diejenige gewählt werden, welche die kleinste Tension aufweist und in der noch Kalziumborate entstehen können; dieselbe ist nach früherem die an Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit gesättigte Lösung[1]. So wurde dann ein Dilatometer beschickt mit 5^{gr} Kolemanit, 5^{gr} Heptahydrat, je 1^{gr} der ebengenannten Salze und als Füllflüssigkeit deren für 25° gesättigte Lösung benutzt. Die auf Kolemanitbildung hinweisende Kontraktion zeigte sich nun bei 40°, bei 35°, bei 30° ganz unzweideutig; bei 25°, unserer unteren Temperaturgrenze, war sie sogar auch noch, aber erst nach längerer Zeit deutlich, zu beobachten. Kolemanit gehört also zu den Mineralien, welche schon von 25° an sich bilden können.

[1] Seite 306.

L. Franklandit und eine neue, dem Boronatrokalzit verwandte Verbindung.

Schon vor längerer Zeit wurde von Reynolds ein Mineral beschrieben[1], das als Borat von Natrium und Kalzium dem Boronatrokalzit $(Na_2O)(CaO)_2(B_2O_3)_5 \cdot 16H_2O$ verwandt war, doch durch seine Zusammensetzung, welche der Formel $(Na_2O)_2(CaO)_2(B_2O_3)_6 \cdot 15H_2O$ entsprach, davon abwich und so mit dem Namen Franklandit bezeichnet wurde.

Das Ergebnis der Analyse war:

	I	II	Berechnet
B_2O_5	41.81	—	43.61
CaO	12.10	11.94	11.63
Na_2O . :	12.37	—	12.87
H_2O	27.92	27.66	28.04
(Na, K) Cl . . .	2.41	—	(2.41)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . .	1.44	—	(1.44)

A. Untersuchung einer Franklanditprobe.

Da mir bei wiederholten Versuchen zur künstlichen Darstellung von Franklandit, auf die nachher zurückzukommen ist, nie das Gesuchte in die Hände kam, habe ich bei Herrn Reynolds um eine Probe angefragt und dieselbe in dankenswerter Weise erhalten. Dieselbe sah unter dem Mikroskop wohl ausgebildet und wesentlich einheitlich aus, in Nadelform, wie sie auch Boronatrokalzit zeigt, jedoch flächenreicher abgestumpft, soviel mich mein Vergleichsmaterial beurteilen ließ.

Die Analyse habe ich mit dem Mineral so wie es vorlag ausgeführt, weil sich auch darauf die obenerwähnte Analyse bezieht. Sie wurde in einer zum Teil früher[2] beschriebenen Weise ausgeführt, indem eine gewogene Menge in Zehntelnormallauge gelöst und dann mit Zehntelnormalbase zurücktitriert wurde, Methylorange als Indikator; dies gibt die an Borsäure gebundene Basenmenge. Dann wird, nach Zusatz von Mannit, mit Zehntelnormalbase die Borsäure bestimmt, Phenolphthalein als Indikator. Die Wasserbestimmung erfolgt in gewohnter Weise, und diejenige von Kalk, durch Lösen einer gegebenen Menge in Salzsäure, Abdampfen ihres Überschusses, Fällung als Karbonat und dessen Bestimmung durch Titrieren wie oben.

---

[1] Short Reports from the Chemical Laboratory of Trinity College, Dublin, No. 2.
[2] Mit Meyerhoffer, Liebens Festschrift 233.

Das Resultat dieser Analyse war:

42.2 Prozent B_2O_3, 33.1 Prozent H_2O, 12.7 Prozent CaO.

Die an Borsäure gebundene Natronmenge wurde indirekt bestimmt aus dem gefundenen Verhältnis zwischen Borsäure und daran gebundener Gesamtbase 1.71 und ergab sich zu 7.9 Prozent. Auf die Verunreinigungen würde demnach 4.1 Prozent kommen wie auch in der obenerwähnten Analyse; mit dieser stimmt auch die von mir gefundene Chlormenge von 1.3 Prozent.

Das Mineral selbst hätte demnach die Zusammensetzung:

43.9 Prozent B_2O_3, 13.3 Prozent CaO, 8.2 Prozent Na_2O, 34.6 Prozent H_2O,

was von Franklandit mit:

45.3 Prozent B_2O_3, 12.1 Proznet CaO, 13.4 Prozent Na_2O, 29.2 Prozent H_2O

wesentlich abweicht, aber sich mit der Zusammensetzung von Boronatrokalzit praktisch deckt:

43.1 Prozent B_2O, 13.8 Prozent CaO, 7.6 Prozent Na_2O, 35.5 Prozent H_2O.

Ich kann die zugesandte Probe also nur als einen etwas unreinen Boronatrokalzit betrachten.

Auf meine Nachricht war Herr Reynolds so freundlich, mir das Resultat seiner erneuten Untersuchung mitzuteilen, das ich hier im Wortlaut wiedergebe:

„I thought it would be useful to determine as directly as possible the ratio of Na to Ca in the mineral, as I note that you got Na_2O by difference.

For this purpose I took only the denser portion of the small piece which I retained and cleared away all partially decomposed parts containing any carbonate. A weighed amount was dissolved in pure HCl, the solution was evaporated to dryness and the residue heated to 120°—130° until no trace of HCl was evolved. The residue, which consisted necessarily of $CaCl_2$ and NaCl, with boric acid, was dissolved in water plus sufficient HNO_3, and the total Cl and Ca were directly determined the Cl as AgCl, the Ca as $CaCO_3$ through oxalate; but the oxalate was first separated from a solution containing only free Acetic acid, the precipitate was then dissolved in HCl and reprecipitated by ammonia, so as to remove all traces of borate carried down in the first nstance.

Results.

Cl taken up per 100 parts mineral 26.7,
CaO 11.85 per cent.

Now 11.85 CaO require 15 Cl; and 26.7 — 15 = 11.7 per cent Cl = 10.22 per cent Na_2O.

Ratio CaO to Na_2O:
Specimen 1 : 0.8,
Boronatrocalcite 1 : 0.5,
Franklandite 1 : 1.

On the whole it would appear that the mineral mass is a somewhat variable mixture of two boronatrocalcites, the one being typified by Boronatrocalcite (Ulexite) and the other by Franklandite."

Weiter in diesen Gegenstand einzudringen muß Dritten überlassen bleiben, da eine andere Bezugsquelle des in Rede stehenden Minerals nicht bekannt wurde.

B. Ein neues Natriumkalziumborat.

Die Untersuchung des Franklandits hat auch ein positives Resultat ergeben. Bei den Versuchen zu dessen künstlicher Darstellung nämlich, welche sich voraussichtlich durch Einwirkung von Boronatrokalzit auf Borax verwirklichen ließe, nach der Gleichung:

$$2NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = Na_4Ca_2B_{12}O_{22} \cdot 15H_2O + 2BO_3H_3 + 8H_2O$$

wurde eine geeignete Mischung der genannten Borate im Dilatometer erhitzt. Nachdem sich die Verwandlung von Borax in die oktaedrische Form ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) oberhalb 60° vollzogen hatte, trat eine weitere langsame Ausdehnung ein, die noch bei 63° bemerkbar war, nicht dagegen bei 62°.

In der Erwartung, auf Franklandit gestoßen zu sein, ließ man die Ausdehnung sich vollziehen, um dann den Dilatometerinhalt zu untersuchen. Nach Auswaschen und Trocknen zeigte das in Nadelbüscheln kristallisierte Produkt sich als Boronatrokalzit mit vier statt acht Molekülen Kristallwasser ($NaCaB_5O_9 \cdot 4H_2O$):

B_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	
53.2	16.1	(9.5)	21.2	(gef.)
	16.4			,,
52.4	16.8	9.3	21.5	(ber.)

Natron wurde als Differenz ermittelt.

C. Die Spaltung von Boronatrokalzit und die Bildung von Kolemanit und Pandermit.

Die früher beobachtete Spaltung von Boronatrokalzit[1] in oktaedrischen Borax und Kalziumborat, welch letzteres je nach Einimpfen verschiedene Zusammensetzung haben kann, fällt durch Auftreten des neuen Doppelborats

[1] Seite 327.

zu den labilen Erscheinungen zurück. Bei der tiefsten Temperatur vollzieht sich noch die Bildung von Kolemanit:

$$2NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O + Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O + 6H_2O.$$

Aber auch diese Temperatur, die unweit 65° liegt, übersteigt noch die obige, und nur, wenn das niedere Hydrat von Boronatrokalzit ausbleibt, gelangt die erwähnte Spaltung zur Beobachtung. Entsteht dann aber das niedere Hydrat oder wird damit geimpft, so entwickelt sich dasselbe unter Aufzehrung von oktaedrischem Borax und Kolemanit.

Hierdurch bekommt die beschriebene Verbindung auch eine gewisse mineralogische Bedeutung, indem mit der Möglichkeit ihres natürlichen Vorkommens gerechnet werden muß und mit dem damit zusammengehenden Fortfallen des Boronatrokalzits bei noch tieferer Temperatur als früher erwähnt[1]. Damals wurde dieselbe, als von Spaltung in zwei Borate veranlaßt (bei Anwesenheit von Kochsalz, um die höchste natürliche Temperaturgrenze zu bestimmen) unterhalb 70° gefunden. Neue Dilatometerversuche zeigten, daß bei Einimpfen mit dem neuen Hydrat die Zerfallsgrenze des Boronatrokalzits unterhalb 60° liegt.

Bei der Möglichkeit des natürlichen Vorkommens der neubeschriebenen Verbindung hat auch deren untere natürliche Bildungstemperatur einiges Interesse. Sie wurde ermittelt durch Verfolgen der Bildung im Dilatometer im Kristallisationsendpunkt[2], wo die Bildung am ehesten erfolgt, bei Anwesenheit von Chlornatrium, Borax, Chlorkalium und Glaserit. Sie ließ sich noch bei 51° verfolgen. Dadurch steht diese Verbindung in der kleinen Gruppe von oberhalb 25° sich bildenden Mineralien mit der höchsten Bildungstemperatur obenan, womit das seltene oder vielleicht das Nichtvorkommen zusammenhängen dürfte; denn das nächstliegende $MgNa_6(SO_4)_4$ mit einer Bildungstemperatur oberhalb 46° wurde erst 1902 von Kubierschky entdeckt[3] und seitdem nur noch einmal von Precht in Neu-Staßfurt wiedergefunden.

Noch nach einer dritten Richtung hat die beschriebene Verbindung für die Untersuchung der natürlichen Borate einen gewissen Wert gehabt, und zwar zur Darstellung von Pandermit und Kolemanit. Das leichteste Verfahren hierfür war bisher die Zerlegung von Boronatrokalzit. Genau in derselben Weise[4] läßt sich dazu das neue Hydrat verwenden, und da es den erwähnten Mineralien näherliegt, erspart man sich hierbei Zwischenprodukte und Zeit.

[1] Seite 327.
[2] *F* in der Fig. 4 auf Tafel 7.
[3] Sitzungsberichte der Preuss. Akad. d. Wiss. 1902, 404,
[4] Seite 324 und 332.

LI. Borokalzit und die künstliche Darstellung von Ascharit.

Um die Untersuchung der natürlichen Kalziumborate abzuschließen, war noch die Verfolgung des Borokalzits nötig. Das Resultat delselben ist im ersten Teile dieser Arbeit enthalten, während der zweite den noch übrigbleibenden Magnesiumboraten gewidmet ist.

A. Borokalzit.

Der Borokalzit ist als Mineral von der Zusammensetzung

$$(CaO)(R_2O_3)_2 4H_2O$$

beschrieben, hat aber in der Literatur nur spärlich Erwähnung gefunden[1]. Derselbe wurde von Bechi[2] als Inkrustationen an den Borsäurelagunen Toskanas erwähnt mit der Zusammensetzung:

CaO	B_2O_3	H_2O	
20.9 Prozent	51.1 Prozent	26.3 Prozent	(1.8 Prozent Verunreinigungen).
20.9 ,,	52.2 ,,	26.9 ,,	(berechnet).

Dana[3] gab demselben den Namen Bechilit.

Nachdem die natürlichen Kalziumborate, Pandermit und Kolemanit bzw. Tetrakalziumpenta- und Dikalziumtriborat, künstlich dargestellt und deren Auftreten im Zusammenhange mit Boronatrokalzit erörtert waren[4], schien der Weg zur Erhaltung von Borokalzit geöffnet. Als derselbe (worüber später zu berichten ist) auch nach ziemlichem Bemühen nicht zum Ziele führte, ist auf das natürliche Vorkommen zurückgegriffen worden, jedoch ebenfalls mit negativem Erfolg:

1. In den großen Berliner Sammlungen war nur, von Hofmann herrührend, ein als Borokalzit verzeichnetes Exemplar zu finden, das sich bei Untersuchung jedoch als Boronatrokalzit erwies.

---

[1] Naumann-Zirkel, 14. Aufl., S. 523.

[2] Atti Acc. Georgofili I, S. 128. Firenze 1852.

[3] The System of Mineralogy. New York 1892, 6th Ed.

[4] Seite 324, 332 und 337.

2. Die Firma Krantz in Bonn war auch außerstande, mir das Gewünschte zu besorgen; dieselbe verfügte nur über ein aus der Pariser Sammlung von Damour herrührendes Handstück, das als Prizeit bezeichnet war und auch dessen Zusammensetzung zeigte, also mit dem oben als Pandermit benannten identisch war.

3. Die Anfrage bei den amerikanischen Bezugsquellen hatte nicht mehr Erfolg. Weder in Kalifornien (auf Anfrage bei Prof. Saunders) noch in Florida (auf Anfrage bei Herrn Büttgenbach) konnte mir das Gesuchte verschafft werden.

4. Herr d'Achiardi in Pisa schließlich, den ich auf Anraten des Prof. Rinne befragte, sprach sich in einem Schreiben, unter Begleitung seiner Abhandlung über die Borate[1], bezüglich der Existenz von Borokalzit sehr skeptisch aus. Schon Groth hatte in seinen tabellarischen Übersichten Bechilit als inhomogen bezeichnet, und d'Achiardi findet in den von Bechi herrührenden Proben zu Pisa den Borokalzit nicht zurück.

Da auch die Versuche zur künstlichen Darstellung von Borokalzit scheiterten, wäre die Mitteilung über dieses Mineral unterblieben oder hinausgeschoben worden, wenn nicht ein anderweitiges positives Resultat dabei erzielt worden wäre, das ich schon jetzt beim Abschluß der Untersuchung über die ozeanischen Bildungen miterwähnen möchte, nämlich die Herstellung des bestausgebildeten bis jetzt erhaltenen Kolemanits, welche zunächst zu erwähnen sei.

Bei Abschluß der Versuche zur künstlichen Darstellung von Borokalzit wurden nochmals alle Andeutungen verfolgt, die im Laufe der Untersuchung erhalten waren; so datierte auch noch aus Meyerhoffers Zeit ein Präparat, das einfach aus Kalk und Borsäure nach langwierigen, tatonierenden Operationen entstanden war und in Zusammensetzung dem Borokalzit nahekam, unter dem Mikroskop jedoch wenig befriedigend aussah. Bei Wiederholung des Versuchs in größerm Maßstabe mit 11 g Kalk (CaO), 61 g Borsäure und 594 ccm Wasser zeigte sich die für die Borate von Kalzium so charakteristische Verzögerung in der fast kaleidoskopischen Verwandlung von Formen, nur daß alles im Kaleidoskop schneller geht.

In großen Zügen war es folgendes: Der Kalk wurde in einem Teile des Wassers gelöscht und der im Rest warm gelösten Borsäure beigefügt, das Ganze dann sich selbst bei 40° überlassen unter mikroskopischer Untersuchung und Analyse des Bodensatzes. Beide zeigten in einer amorphen Masse allmähliche

[1] Acido borico e borati dei soffioni e lagoni boriferi della Toscana. Pisa 1900.

Bildung von Triborat mit acht, dann mit vier Wassermolekülen an, danach Entstehung von $(CaO)_2(B_2O_3)_3(H_2O)_9$, und nach drei Wochen war die Zusammensetzung des Borokalzits nahezu erreicht. Sowohl das Mikroskop als auch die direkte Trennung ließ jedoch das Ganze als Mischung von $(CaO)(B_2O_3)_3(H_2O)_4$ und dem eben erwähnten Borat erkennen, welche Mischung tatsächlich von Borokalzit wenig in Zusammensetzung verschieden zu sein braucht:

$$(CaO)(B_2O_3)_3(H_2O)_4 + (CaO)_2(B_2O_3)_3(H_2O)_9$$
$$= (CaO)_3(B_2O_3)_6(H_2O)_{13}, \text{ also } (CaO)(B_2O_3)_2(H_2O)_{4 \cdot 3} \text{ statt}$$
$$(CaO)(B_2O_3)_2(H_2O)_4.$$

Als dann bei 83° weiter (immer in Porzellanflasche) erhitzt wurde, in der Hoffnung, unter Bildung von Borokalzit die Boratmischung weiter zu entwässern, war nach zwei Monaten (vom Anfange des Versuchs an) wohl unter vorübergehender Bildung von $(CaO)_2(B_2O_3)_3 7H_2O$ ein besonders gut ausgebildeter Kolemanit entstanden:

CaO	B_2O_3	H_2O	
27.2 Prozent	51.6 Prozent	21.2 Prozent	
27.2 „	50.9 „	21.9 „	(ber.).

Das spez. Gew. 2.43 stimmte auch mit demjenigen des natürlichen Kolemanits überein.

Dies empirische Verfahren, das nur der guten Ausbildung des Produktes wegen erwähnt wurde, kommt also darauf hinaus, daß bei 83° im Porzellangefäße das Dikalziumtriborat mit neun Wasser entwässert wird in Berührung mit einer Lösung von Borsäure, deren Zusammensetzung sich aus den ursprünglich genommenen Mengen ermitteln läßt. Unter der nahezu erfüllten Voraussetzung, daß sämtlicher Kalk schließlich als Kolemanit am Boden liegt, ergab sich, wie auch aus der direkten Analyse, daß 100 g Lösung 4.8 g Borsäure, BO_3H_3 (und 0.1 g CaO) enthielten.

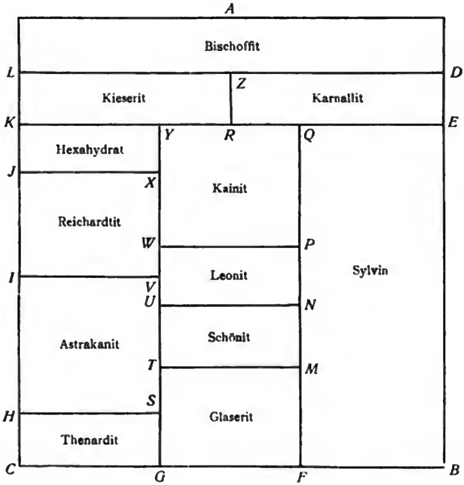
Nach der erfolgreichen Verwendung von Boronatrokalzit zur Darstellung von Pandermit und Kolemanit ist auch noch mit ersterem in der Richtung von Borokalzit gearbeitet unter Verwendung von Borsäurelösungen ansteigenden Gehaltes und bei abwechselnden Temperaturen, erfolglos jedoch, da nur das niedere Hydrat von Boronatrokalzit und Triborat mit vier Wasser entstanden. Sollte noch Andeutung des Vorkommens von Borokalzit auftauchen, dann wäre wohl am besten, nochmals hier bei nicht zu hohen Temperaturen anzusetzen; Borokalzit, wenn existierend, ist höchstwahrscheinlich sehr schwer künstlich zu erhalten, wie sich noch im nachherigen zeigen wird.

B. Abschluß und Zusammenfassung der Kalziumboratuntersuchung.

Die obigen Versuche waren, soweit es sich um die Kalziumboratgruppe der natürlichen Salzlager handelt, abschließend, und so sei das gesamte hier Erzielte nochmals kurz in schematischer Darstellung zusammengefaßt.

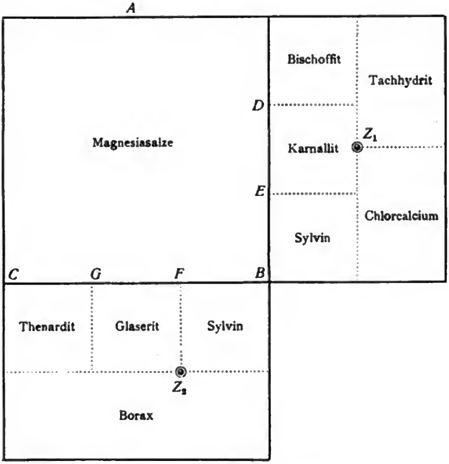
Es sei dabei ausgegangen vom bei 25° erhaltenen Grundschema, das durch Fig. 36 wiedergegeben wird:

Fig. 36.



Diese Figur enthält sämtliche konstanten Lösungen, falls es sich um Sättigung an Chlornatrium und überdies Anwesenheit von Sulfaten, Magnesium und Kalium handelt. Um die Kalziumborate mit aufnehmen zu können, ist die Mitberücksichtigung von Kalzium als Chlorid und von Borax als Borat angezeigt, und so dehnt sich Fig. 36 zu Fig. 37 aus:

Fig. 37.



Rechts, von *BD* sind die kalziumchloridhaltigen Lösungen dargestellt, dabei auch diejenigen, welche an bzw. Chlorkalzium und Tachhydrit Mg_2CaCl_6 $12H_2O$ gesättigt sind. Der Kristallisationsendpunkt liegt hier, bei Sättigung an Chlornatrium, Chlorkalzium, Karnallit und Tachhydrit, in Z_1.

Unterhalb *BC* sind die boraxhaltigen Lösungen einschließlich Sättigung an Borax $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$. Der Kristallisationsendpunkt liegt hier bei Sättigung an Chlornatrium, Sylvin, Glaserit und Borax in Z_2.

Eine große Vereinfachung ist, daß sich in diesem Schema mit der Temperatur, bis zur gewählten oberen Grenze 83°, nur weniges ändert. Der Borax macht, bei 51° in Z_2 anfangend, Platz für die oktaedrische niedere Hydratform $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, welche bei 60° den Borax ganz verdrängt hat. Das Chlorkalzium $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ tritt ebenfalls in allmählich wasserärmeren Formen auf, und schon bei 25° fängt $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ in der Umgebung von Z_1 eine Rolle zu spielen an, das dann noch vor 83° zu $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ wird.

Die Kalziumborate sind wesentlich nur in diesen Feldern rechts von *BD* und unterhalb *BC* möglich. Links von *BD* und oberhalb *BC* nimmt durch die

gleichzeitige Anwesenheit von Sulfaten und Magnesium das Kalzium irgendeine Sulfatform an und wird in den Boraten durch Magnesium vertreten.

In dieses Schema sind nunmehr die Kalziumboratformen einzutragen:

A. Kalziumborate:

1. Pandermit $Ca_8B_{20}O_{38} \cdot 15H_2O$,
2. Kolemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$.

B. Kalziumnatriumborate:

1. Boronatrokalzit $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$,
2. Tetrahydrat $NaCaB_5O_9 \cdot 4H_2O$.

Die Kalziumboratform rechts von *BD*. Rechts von *BD*, in den chlorkalziumhaltigen Lösungen, vereinfacht sich die Sachlage durch das Vorhandensein von Kalzium; dadurch sind die Doppelborate von diesem und Natrium, Boronatrokalzit und sein niederes Hydrat, ausgeschlossen. Von den beiden übrigbleibenden, Pandermit und Kolemanit, wird dann in borsäurefreien Lösungen, wie hier gedacht, die erste borsäureärmste Form die stabile sein. Rechts von *BD* ist also nur Pandermit zu erwarten. Im oberen Teile des Schemas dürften, des starken Magnesiumgehaltes wegen, die nachher zu erörternden Magnesiumborate auftreten.

Die Kalziumboratformen unterhalb *BC*. Hier ist die Sachlage verwickelter, da sämtliche Kalziumboratformen möglich sind. Der Boronatrokalzit und sein niederes Hydrat werden in Berührung mit Borax die stabilen Formen sein.

Pandermit tritt zunächst in der boraxfreien Grenze *CB* auf, und ist dort schon von 25° an möglich; zwischen diesen und Boronatrokalzit in den allmählich borsäurereicheren Lösungen schiebt sich dann Kolemanit ein.

Die Paragenese ist hierdurch gleichzeitig angedeutet, indem als wenig lösliche Kalziumformen rechts von *BD* Anhydrit, Pentasulfat, Polyhalit und Krugit möglich sind, unterhalb *BC* überdies noch Gips, Syngenit und Glauberit. Für Paragenese mit Pandermit erscheint also keine Kalziumform ausgeschlossen, mit Ausnahme vielleicht von Tachhydrit. Daneben können Chlornatrium, Chlorkalzium, Glaserit, Thenardit den Pandermit begleiten und wohl auch Kolemanit. Boronatrokalzit und Kolemanit wären neben Glauberit, Syngenit, Gips, Anhydrit, Pentasalz, Thenardit, Glaserit, Chlorkalium, Chlornatrium und Boronatrokalzit möglich.

C. Ascharit.

Nach Erledigung der Aufgabe für die Borate von Kalzium liegt nur noch diejenige für die entsprechenden natürlichen Magnesiumverbindungen vor. Durch die künstliche Darstellung von Borazit, Pinnoit und Kaliborit ist hier schon der größere Teil erledigt und verbleiben nur noch Ascharit und Sulfoborit. Auch die schematische Angabe über das Naturvorkommen vereinfacht sich, indem man sich dabei auf den Teil oberhalb *BC* und links von *BD* in Fig. 37, also für 25° auf Fig. 36 zu beschränken hat. Das Wesentliche von dieser Schlußaufgabe bringt folgendes:

1. Vorkommen und Zusammensetzung von Ascharit.

Ascharit (nach Aschersleben) wurde von Feit entdeckt und beschrieben[1]; er fand sich vor im Kainit und Steinsalz von Schmidtmannshall. Neulich wurde derselbe von Precht in Neu-Staßfurt aufgefunden neben Kainit und Leonit.

Bei der Neuaufnahme der Untersuchung dieses Minerals, das mir in verschiedenen Proben von beiden Quellen zur Verfügung gestellt wurde, fand ich zunächst in einem der Prechtschen Handstücke auch noch Polyhalit. Der möglichst gut abgetrennte Ascharit, ausgewaschen und getrocknet, wurde dann analysiert. Hierbei ist das frühere Verfahren wegen der Schwerlöslichkeit des Ascharits in verdünnter ($^1/_{10}$ N) Salzsäure, die sehr charakteristisch ist beim Vergleich mit den anderen Magnesium- und Kalziumboraten, dahin abgeändert, daß die Lösung (statt im Becherglas) in verschlossener Flasche auf dem Wasserbad vorgenommen wurde, was immerhin einige Stunden in Anspruch nimmt. Die Analyse ergab:

MgO	B_2O_3	H_2O	spez. Gew.	
47 Proz.	41.5 Proz.	11.3 Proz.	2.7	(Muster von Precht)
46.9 „	41.7 „	11.2 „	2.7	(„ „ Feit)
47.1 „	41.5 „	11.4 „		(Analyse „ Feit)
47.8 „	41.5 „	10.7 „		

was also auf die einfache Formel BO_3MgH hinweist.

2. Künstliche Mineraldarstellung und mittlere Valenz.

Die Schwierigkeit der künstlichen Darstellung einer so einfachen Verbindung wie Ascharit BO_3MgH, die sich schon bei gelegentlichen Anläufen zeigte,

[1] Naumann-Zirkel, 14. Aufl. S. 523; Schulze, Harzmineralien S. 72.

hat sich als Spezialfall bei Anwendung einer Regel herausgestellt, die schon früher angedeutet wurde. Sie sagt aus, daß die Verzögerung, welche der künstlichen Mineralbildung im Wege steht, ansteigt von den Salzen der Salzsäure HCl zu denjenigen der Schwefelsäure H_2SO_4 und der Borsäure H_3BO_3, und bei den Basen von Kali und Natron HO (KNa) zu Kalk und Magnesia $(HO)_2(CaMg)$. Diese Regel hat sich bei der Bearbeitung der Salzmineralien wertvoll gezeigt, indem es gut ist, im voraus zu wissen, wann man etwas Geduld haben muß. Derselben kann eine quantitative Form gegeben werden, welche die Anwendung erleichtert, wobei jedoch die Zahlen nur als Andeutung der Reihenfolge der Verzögerung zu betrachten sind. Dieser Zahl entspricht ungefähr der Gedanke mittlere Valenz und wird folgender Weise berechnet:

$$NaCl \qquad \frac{1+1}{1+1} = 1$$

$$Na_2(SO_4) \text{ und } H_2O \qquad \frac{2+2}{2+1} = 1.33$$

$$MgHBO_3 = (MgO)_2(B_2O_3) \cdot H_2O \qquad \frac{4+6+4}{2+2+3} = 2.$$

Namen	Formel	Mittlere Valenz
Chlornatrium	$NaCl$	1
Glaubersalz	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	1.33
Borax	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	1.5
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1.5
Syngenit	$CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$	1.5
Glauberit	$CaNa_2(SO_4)_2$	1.6
Polyhalit	$Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	1.6
Boronatrokalzit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	1.62
Franklandit	$(Na_2O)_2(CaO)_2(B_2O_3)_6 \cdot 15H_2O$	1.65
Pinnoit	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	1.67
Krugit	$Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$	1.68
Sulfoborit	$(MgSO_4)_2(MgO)_6(B_2O_3)_4 \cdot 12H_2O$	1.71
Pentasulfat	$Ca_5K_2(SO_4)_6 \cdot H_2O$	1.75
Boronatrokalzit mit 4 Wasser	$NaCaB_5O_9 \cdot 4H_2O$	1.79
Kaliborit	$KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$	1.8
Kolemanit	$(CaO)_2(B_2O_3) \cdot 5H_2O$	1.83
Pandermit	$(CaO)_8(B_2O_3)_{10} \cdot 15H_2O$	1.86
Borokalzit	$(CaO)(B_2O_3)_2 \cdot 4H_2O$	1.88
Ascharit	$(MgO)_2(B_2O_3) \cdot H_2O$	2
Anhydrit	$CaSO_4$	2
Borazit	$MgCl_2(MgO)_6(B_2O_3)_8$	2.56

Vorstehende Tabelle enthält einige der für die Regel in der Anwendung auf Mineraldarstellung wichtigen mittleren Valenzen. Für die betreffenden Verbindungen erhält man die Zahl als Quotienten zweier Summen, in deren ersterer Na, K, Cl mit eins, Ca, Mg, SO_4 mit zwei, B_2O_3 mit sechs, H_2O mit vier zu nehmen ist; während in der zweiten Na, K, Cl, Ca, Mg, SO_4 mit eins funktionieren, B_2O_3, mit zwei, H_2O mit drei.

Die Zahlen, die durchaus nur als Andeutungen zu nehmen sind, enthalten Fingerzeige, die sich öfters bewährten. Die Verzögerung äußert sich zunächst bei 1.33 in leichter Übersättigung wie beim Glaubersalz, und ist da wohl der Unterkühlung von Wasser an die Seite zu stellen. Impfen bringt jedoch sofort und schnell Ausscheidung zustande: so bildet der Schmelzpunkt von Glaubersalz einen thermometrischen Fixpunkt. Bei 1.5 im Borax ist die Verzögerung weiter fortgeschritten; Ausscheidung beim Impfen findet statt, aber nicht so schnell mehr, daß auch der Borax sich für einen Fixpunkt eignet, die künstliche Darstellung wird wie beim Syngenit jedoch noch nicht erschwert. Bei 1.6 im Glauberit treten bei Darstellung instabile Zwischenformen störend auf; Polyhalit und Boronatrokalzit mit 1.62 gehören schon zu den erst neulich synthetisch erhaltenen Mineralien. Bei Pinnoit mit 1.67 ist die gewöhnliche chemische Geduldsgrenze überschritten, und erst hernach gelang die künstliche Darstellung von Krugit und Kaliborit mit 1.8; zuletzt kamen dann Kolemanit und Pandermit mit 1.86.

Die hohe Zahl bei Borazit, 2.56, stimmt mit den Tatsachen ebenfalls. Zwar ist derselbe künstlich erhaltbar, jedoch bei so hohen Temperaturen, daß nur wasserfreie Mineralien diesem Weg zugänglich sind.

Bei Anwendung auf die zweifelhaften Vorkommen, Franklandit und Borokalzit, zeigt sich, daß ersterer innerhalb des Erreichten liegt, daß also das Mißlingen seiner Darstellung die Existenz unwahrscheinlich macht. Von Borokalzit mit 1.88 kann das nicht gesagt werden.

3. Künstliche Darstellung von Ascharit und dessen Umgrenzung.

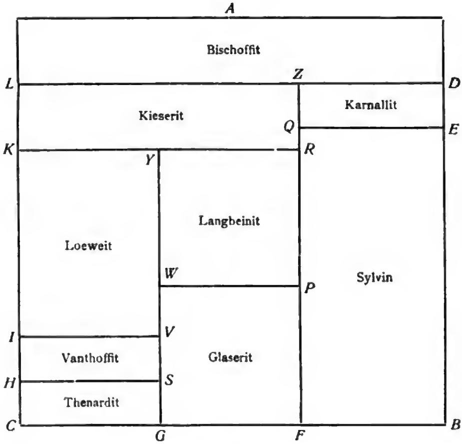
Der Ascharit, der in obiger Tabelle mit 2 funktioniert, steht also in bezug auf Verzögerungserscheinungen voraussichtlich neben Anhydrit, welcher der Untersuchung ungemein große Schwierigkeiten geboten hat. Beim Ascharit zeigt sich dies sofort, auch beim chemischen Angriff, in der erwähnten Schwerlöslichkeit in Säuren.

Aus dem geologischen Befunde war schon einiges über die Bildung von Ascharit zu entnehmen. Das Vorkommen neben Kainit und Leonit deutet die Lösungen an, aus denen es entstanden ist, und die für 25° der Grenzlinie *WP*

in Fig. 36 entsprechen würden. Überdies macht das Vorkommen neben Leonit wahrscheinlich, daß zur Bildung von Ascharit keine höheren Temperaturen erforderlich sind, da Leonit schon oberhalb 61° ganz fortfällt.

Weitere Andeutungen wurden dann erhalten beim Verfolgen der Umgrenzung der Magnesiumborate, zunächst (weil am leichtesten) bei 83°, und so sei in Fig. 38 das Schema für diese Temperatur angeführt.

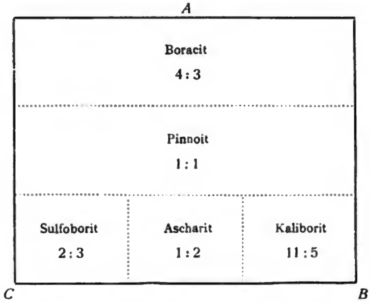
Fig. 38.



Um über die Umgrenzung der Magnesiumborate orientiert zu sein, wurde jede der in Fig. 38 angedeuteten konstanten Lösungen (soweit sie magnesiumhaltig sind) mit einer kleinen Menge Borax beschickt und im Porzellangefäße bei 83° sich selbst längere Zeit überlassen, unter mikroskopischer Verfolgung der anfangs amorphen Ausscheidung: Pinnoit entstand in *E*, *Q*, *R*, *A*, *L*, *Z*, *D*, *K*, *I* und *H*; Kaliborit bildete sich in *P*; eine neue Form entstand, wenig gut ausgebildet, aber doch charakteristisch als kleine Kugeln in *S*, *V* und *W*; dieselbe zeigte sich allmählich auch neben Kaliborit und neben Pinnoit in *P*, *H*, *I*, *K* und *Y*. Die Analyse des anscheinend reinsten Produktes in *S* ergab 31 Prozent MgO, 27 Prozent B_2O_3 und 42 Prozent H_2O, was $(MgO)_2$ (B_2O_3)

$(H_2O)_1$ sehr annähernd entspricht. Es handelt sich also um eine mit dem Ascharit und Sulfoborit als basisches Borat verwandte Verbindung, und eine Zusammenstellung der natürlichen Boraten ist nunmehr möglich:

Fig. 39.



Ascharit entsteht also aus magnesiumchloridarmen bzw. -freien Lösungen, während das Verhältnis zwischen Borsäure und Base mit dem Magnesiumchloridgehalt ansteigt. Beim Ascharit war es 1 : 2, beim Pinnoit 1 : 1, beim aus den magnesiumchloridreichsten Lösungen entstehenden Borazit 4 : 3.

Nebenbei sei der auffällige Unterschied im Verhalten und Naturvorkommen der Magnesium- und Kalziumborate hervorgehoben; Magnesia als schwächere Base tritt als Mono- und basisches Borat auf und bildet sich auch zu dieser Form in neutralen Lösungen aus, Kalk dagegen bindet mehr Borsäure, und dies steigt noch bei Natron und Kali an[1]:

B_2O_3 : $MO(M_2O)$	Mineral	Base
1 : 2	Ascharit	Magnesia
1 : 1	Pinnoit	,,
5 : 4	Pandermit	Kalk
3 : 2	Kolemanit	,,
5 : 3	Boronatrokalzit	Natron und Kalk
2 : 1	Tinkal	Natron
11 : 5	Kaliborit	Kali und Magnesia

[1] Bemerkt sei, daß ein Mineral von der Zusammensetzung des Franklandits in dieser Tabelle nicht passen würde.

Um nun weiter in der Richtung von Ascharit vorzudringen, nachdem die Lösungen, aus denen sich basische Magnesiumborate bilden können, bekannt geworden sind, standen zwei Wege offen: die systematische Entwässerung des oben erhaltenen basischen Salzes oder, um möglichst Zwischenstufen zu entgehen, das Einbringen in die zur Bildung geeignete Lösung, der nächstliegenden Verbindung im Sinne Ostwalds. Dies sind nun aber gerade die in der Natur vorkommenden verwandten Verbindungen, welche Ascharit begleiten können und in Fig. 39 enthalten sind. Von den drei, Pinnoit, Kaliborit und Sulfoborit, kam ersterer, als nach Tabelle auf S. 348 leichtest verwandelbare Verbindung, zuerst in Frage. Nach dieser Überlegung wurden sämtliche Möglichkeiten verfolgt, und es stellte sich der Weg über Pinnoit tatsächlich als der meist geeignete heraus. Der Pinnoit verwandelt sich beim Erhitzen mit gesättigter Chlornatriumlösung unter Abgabe (der Hälfte) seiner Borsäure in mit Ascharit verwandte Verbindungen, die schon bedeutend näher dem Endziel lagen und bei 83°, nachdem sich das richtige Verhältnis zwischen Magnesia und Borsäure eingestellt hatte, etwa $(MgO)_2 (B_2O_3) (H_2O)_2$ entsprachen. Erst bei entsprechenden Versuchen im Einschmelzrohr bei 150° stellte sich nach acht Tagen im Produkt die für Ascharit so charakteristische Schwerlöslichkeit in verdünnter Salzsäure ein, und nach Auswaschen damit entsprach die Analyse demselben schon ziemlich annähernd:

	MgO	B_2O_3	H_2O	(Glasbestandteile) Verunreinigung
	47.7 Prozent	37.7 Prozent	12.4 Prozent	2.2 Prozent
oder	48.7 „	38.5 „	12.8 „	0
	47.8 „	41.5 „	10.7 „	(BO_3MgH).

Aus Borazit entsteht überaus langsam in Lösungen (I), die sich zur Bildung von basischen Magnesiumboraten eignen, bei 83° ein in haarfeinen, gebogenen asbestähnlichen Nadeln ausgebildetes Produkt, das wohl Ascharit sein dürfte.

LII. Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten.

Mit der Bearbeitung der Borate von Kalium, Natrium, Kalzium und Magnesium, welche die natürlichen Salzlager begleiten, ist die Aufgabe, die ich mir bei Verfolgung derer Bildung stellte, erledigt. Dieselbe umfaßte allerdings nur einen Teil des ganzen Gebiets, und auch bei der erwähnten Einschränkung konnte die Lösung nur in großen Zügen gegeben werden. Dennoch ist damit eine zusammenfassende Darstellung möglich geworden, deren Abschluß sich als zweites und letztes Heft meines kleinen Werkes „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen" unter der Presse befindet.

Inzwischen ist von anderer Seite und in umfassender Weise die Erforschung der deutschen Kalisalzlager in die Hand genommen, und da die so in Entstehung begriffenen Arbeiten manchen Anschluß an die meinigen bieten dürften, sei auch dieses Unternehmens zum Schluß dieser Veröffentlichungen Erwähnung getan.

Die Initiative zur systematischen Durchforschung auf breiter Basis ging von Herrn F. Rinne aus und wurde von Herrn H. Precht und auch meinerseits nach Kräften unterstützt, so daß dem Projekt durch den Zweiten Deutschen Kalitag in Staßfurt (13. Mai 1906) eine vorläufige Gestaltung gegeben werden konnte in Form der nachher zu erwähnenden Leitsätze. Dieselben wurden einstimmig angenommen in der damaligen Versammlung, welche den Bezirksverein Sachsen-Anhalt und Hannover des Vereins Deutscher Chemiker sowie Teilnehmer aus der Kaliindustrie umfaßte. Diese Leitsätze waren folgende:

1. Die norddeutschen Salzablagerungen bilden eine Formation, welche bis jetzt einzig dasteht und welche durch den zur Gewinnung der Salze betriebenen intensiven Abbau teilweise als Dokument zu verschwinden droht.
2. Die Bildung derartiger Meeresausscheidungen hat in chemischer Beziehung eine weitgehende experimentelle Bearbeitung erfahren, erschöpfender wohl, als es bis jetzt für eine andere geologische Formation möglich war.
3. Die Salzformationen sind in mineralogischer und geologischer Hinsicht bis jetzt noch nicht hinreichend unter Zuhilfenahme der neuern Hilfsmittel, wie sie z. B. die Herstellung und Untersuchung von Dünnschliffen an die Hand gibt, erforscht worden.

4. Die betreffende Salzablagerung ist auch chemisch bis jetzt nicht unter Hinzuziehung der neueren wissenschaftlichen Errungenschaften, z. B. Trennung der einzelnen Mineralien, Radioaktivität u. dgl., systematisch bearbeitet.
5. Die Carnegie Institution in Washington hat eine synthetisch-geologische Untersuchung der plutonischen Gesteine in Angriff genommen, welche in mancher Hinsicht mit der Verfolgung der neptunischen Bildungen (unter denen die Salzlager wohl die chemisch wichtigsten und leichtest zugänglichen sind) Hand in Hand gehen könnte.
6. Die vorstehend erwähnten Tatsachen lassen es wünschenswert erscheinen, daß eine Zentralstelle geschaffen wird, in der vorläufig die wichtigeren Dokumente auf dem Gebiete der Salzablagerungen gesammelt, systematisch geordnet und mineralogisch, geologisch sowie chemisch untersucht werden. Mit diesen Arbeiten, welche etwa fünf Jahre beanspruchen dürften, könnte die Vorbereitung zur Aufstellung von Sammlungen aus den norddeutschen Salzlagern in einem kleinen Museum verbunden werden. Zugleich erscheint es zweckmäßig, die auf die Salzablagerungen usw. bezügliche Literatur möglichst vollständig zu beschaffen und zusammenzustellen.

Als inzwischen das Kalisyndikat, die Akademie der Wissenschaften und der Verein Deutscher Ingenieure materielle Unterstützung des geplanten Projektes zugesagt hatten, wurden durch einen Ausschuß, mit Herrn Rinne als Geschäftsführer, die Satzungen eines Verbandes für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten ausgearbeitet, welchem Verband alsbald über hundert Mitglieder sich anschlossen. Ein Arbeitsprogramm[1] wurde, wesentlich von den Herren Rinne und Precht entworfen, während ich meinerseits das in Druck befindliche zweite Heft der „Salzablagerungen" benutzen werde, um auf wünschenswerte Untersuchungen hinzuweisen. Die Durchführung dieses Programms ist der persönlichen Initiative, nach gemeinsamer Beratung, überlassen mit Unterstützung des in obiger Weise gegründeten Salzfonds. Die folgenden Arbeiten sind in dieser Weise eingeleitet:

Biltz: Untersuchungen über das Vorkommen und die Verbreitung der Ammoniumsalze und der Borsäure in den Kalisalzlagerstätten. Analyse silikatischer Einbettungen und der Salztone. Prüfung typischer Salzmineralien auf seltene Bestandteile.

Boeke: Physikalisch-chemische und mineralogische Studien über das Vorkommen von Brom und Jod in den Kalisalzlagerstätten. Die molekulare Konstitution des Karnallits.

[1] Bericht über den Dritten Deutschen Kalitag, Zeitschr. für angewandte Chemie, 1907, 1041.

Graefe: Untersuchung der Erdöle in den Kalisalzlagerstätten.

Jaenecke: Untersuchungen von Kristallisationen aus den Schmelzen der Salzgemische Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium.

Johnson: Petrographische Studien über den Salzton und verwandte Gesteine.

Nacken: Studien über die Kristallisation der Sulfate von Magnesium, Natrium und Kalium aus der Schmelze.

Prandtl und Rinne: Untersuchungen über die Druckfestigkeit von Gips und Anhydrit.

Precht: Studien in Salzbergwerken über den Zusammenhang zwischen Erdwärme und Radiumwärme.

Przibylla: Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Kalisalzen und ihre Trennung mittels schwerer Flüssigkeiten.

Reinisch: Petrographische Untersuchung der Sylvinite.

Rinne: Petrographische Untersuchung eines Profils im Berlepschbergwerk.

Schütze: Literatur über Kalisalze.

Sommerfeldt: Kristallographische Studien über Natrium- und Kaliumsalze.

Stille: Untersuchung der Salzhorste bei Hannover mit Rücksicht auf ihre geologische Stellung inmitten des umgebenden Gebirges und in bezug auf die Struktur des Salzkörpers.

Tietjens: Löslichkeitsbestimmungen wichtiger Salze und Salzgemische.

Valentiner: Studien über das Verhalten von Sylvin, Karnallit und Kainit gegen Wärmestrahlung.

Wilke-Dörfurt: Vorkommen und Verbreitung von Rubidium und Lithium in den Kalisalzlagerstätten.

Jaeger: Kristallisation der Chloride von Kalium und Magnesium sowie des Karnallits aus alkoholischer Lösung.

Hochhut: Analyse von Urlaugen.

Cornu: Studien über die Farben der Kalisalze.

Eschweiler: Studien über die Gase in den Kalisalzlagern.

Hauswaldt-Behme: Sammlung photographischer Dokumente von Aufschlüssen in Kalisalzlagern.

Von diesen Arbeiten ist diejenige des Herrn Nacken erschienen[1]. Die eine der von Herrn Boeke geplanten Arbeiten hat zu folgenden Ergebnissen geführt.

Physikalisch chemische und mineralogische Studien über das vorkommen von Brom und Jod in den Kalisalzablagerungen.

von Dr. H. E. Boeke in Hannover.

Im Anschluß an die Untersuchungen von van 't Hoff und seinen Schülern über die ozeanischen Salzablagerungen wurde durch zahlreiche Kristallisationsversuche die Rolle des Broms und des Jods bei der Ausscheidung der Natrium-, Kalium- und Magnesiumhalogenide aus Lösungen studiert.

Die Ergebnisse dieser Versuche wurden mit den natürlichen Vorkommen verglichen.

Bei der Feststellung des Kristallisationsschemas bezüglich der Lösungen und der Salze, bestehend aus Kalium, Magnesium, Chlor, Brom und Wasser, bei 25° ergab sich, daß Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidhexahydrat eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Dasselbe ist der Fall beim Kaliumchlorid und Kaliumbromid.

Ebenso wie Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid ein Doppelsalz, und zwar nur ein einziges, den Karnallit, bilden, vereinigen sich Magnesiumbromid und Kaliumbromid zu dem chemisch mit Karnallit übereinstimmenden Doppelsalz $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$. Andere Doppelsalze bestehen zwischen Magnesium- und Kaliumbromid bei 25° nicht. Der Bromkarnallit unterscheidet sich in kristallographischer Hinsicht stark vom Karnallit, wenn sie auch beide dem rhombischen System angehören.

Der Karnallit ist imstande, Brom in isomorpher Mischung aufzunehmen, ebenso nimmt der Bromkarnallit Chlor in fester Lösung auf. Eine Lösung mit einem Molekularverhältnis von Brom zu Brom plus Chlor gleich 30.2 Prozent ist bei 25° mit den beiden Arten von Mischkristallen im Gleichgewicht. Die Analyse dieser Bodenkörper ergab eine übereinstimmende chemische Zusammensetzung, während der kristallographische Unterschied keine Verwechselung der beiden Mischkristallarten zuläßt. Nach diesen Ergebnissen ist das System Karnallit-Bromkarnallit als ein Beispiel einer isodimorphen Reihe mit außerordentlich kleiner Mischungslücke anzusprechen.

Den obengenannten Ergebnissen gemäß besteht das Raumdiagramm der bei 25° gesättigten Salzlösungen, die aus Kalium, Magnesium, Chlor, Brom und Wasser in beliebigen Verhältnissen zusammengesetzt sind, aus vier Flächen: 1. für die Sättigung an Kaliumchloridbromid-Mischkristallen, 2. an Doppelsalz-

[1] Nachrichten der K. Ges. der Wiss. zu Göttingen. Math.-physik. Klasse 1907.

mischkristallen von dem Karnallittypus, 3. von dem Bromkarnallittypus und 4. für die Sättigung an Magnesiumchlorid-bromidhexahydrat.

Bei der Untersuchung der Kristalle, die sich aus gemischten Lösungen von Natriumchlorid und -bromid bei 25° bilden, wurde gefunden, daß Natriumchlorid nur eine geringe Fähigkeit hat zur Aufnahme von Brom in fester Lösung, auch wenn das Bromid in der Lösung im Vergleich zum Chlorid reichlich vorhanden ist. Bei einem Molekularverhältnis von Bromid zu Bromid plus Chlorid über 82.2 Prozent kristallisieren Dihydratmischkristalle von Natriumchlorid und -bromid aus, die mit dem schon bekannten Natriumbromiddihydrat isomorph sind.

Weil in den Lagerstätten immer Steinsalz als Begleiter der Kalium- und Magnesiumsalze auftritt, wurde der Einfluß einer gleichzeitigen Sättigung an Chlornatrium auf die Bromaufnahme des Chlorkaliums und des Karnallits studiert, und zwar bei kleinem Bromgehalt der Lösung. Es zeigte sich, daß die Mitanwesenheit des Chlornatriums keinen merklichen Einfluß ausübt. Umgekehrt vermehrt ein hoher Chlormagnesiumgehalt der Lösung die Aufnahmefähigkeit des Chlornatriums für Brom auf ungefähr das anderthalbfache. Ebenso wurde beim Chlorkalium eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Brom infolge eines hohen Gehalts an Magnesiumchlorid in der Lösung beobachtet. Dieses Verhalten ist von großem Interesse in Hinsicht auf das natürliche Vorkommen von Sylvinit und Hartsalz, welche aller Wahrscheinlichkeit nach aus chlormagnesiumreicher Lösung auskristallisiert sind.

Zur Ermittelung eines Temperatureinflusses auf die oben beschriebenen Mischkristallbildungen wurden bei kleinem Bromgehalt der Lösung ebenfalls Kristallisationen bei 45° ausgeführt. Ein merklicher Temperatureinfluß hat sich aber nicht gezeigt.

Aus den obigen Kristallisationsversuchen konnte ein Schluß gezogen werden auf den relativen Bromgehalt der einschlägigen Salze beim Kristallisieren aus einer Lösung mit einem bestimmten Verhältnis von Brom zu Chlor. Die so gefundenen Zahlen stimmten mit dem natürlichen Vorkommen gut überein.

Zur näheren Prüfung der Verteilung des Broms in den Salzlagerstätten wurde ein Profil der Staßfurter Ablagerung von der Anhydritregion bis zum grauen Salzton aufgenommen und jedesmal über eine bestimmte Strecke der Brom-, Chlor- und Karnallitgehalt der Proben bestimmt. Es ergab sich, daß der Bromgehalt mit der Karnallitführung der Proben auf und ab geht, entsprechend der relativ großen Aufnahmefähigkeit des Karnallits für Brom. Der Bromgehalt, bezogen auf 100g Karnallit-

war in der Kieseritregion größer als in der eigentlichen Karnallitregion, was wohl durch eine Zersetzung des Bromids durch die Atmosphärilien in der infolge der Salzabscheidung untiefer werdenden Mutterlauge zu erklären ist. — Wie in Staßfurt wurde von mir auch in Salzdetfurth ein Profil der älteren Karnallitablagerung bearbeitet, desgleichen eins durch die jüngeren (deszendenten) Kalisalze der Salzdetfurther Lagerstätte.

In bezug auf die horizontale Verteilung des Broms ergaben die Analysen einer Anzahl von Karnallitproben aus möglichst weit in dem deutschen Kalisalzbezirke verteilten Bergwerken einen nur wenig wechselnden Bromgehalt; in den zentralen Partien des Bezirks wurde dieser durchweg etwas größer gefunden als am Rande, was sich wohl wiederum durch eine Zersetzung des Bromids in den wahrscheinlich untieferen Randteilen des Salzmeeres erklären läßt.

Auch der Sylvin der Lagerstätten wurde relativ stark bromhaltig befunden (etwa 0.25 Prozent Br), in Übereinstimmung mit den Kristallisationsergebnissen.

Schließlich wurde die Frage studiert, ob Jod ebenso wie Brom das Chlor in den Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalzen isomorph vertreten kann. Es ergab sich, daß dem Jod die Fähigkeit, in die chemische Konstitution der Chlorsalze unserer Lagerstätten einzutreten, abgeht. Das wahrscheinlich in dem eintrocknenden Zechsteinmeere vorhandene Jodid muß sich also in den Endlaugen angehäuft haben. Es wird dabei von der Atmosphäre zersetzt sein, wie in dieser Hinsicht angestellte Versuche wahrscheinlich machten. Das hier geschilderte Verhalten des Jods kann das Fehlen der Jodide in den Salzablagerungen erklären.

Ist Jod in der Form von Jodat vorhanden gewesen, so muß es sich ebenfalls in den letzten Laugenresten angesammelt haben. Eine Zersetzung durch die Atmosphäre ist in diesem Falle aber nicht anzunehmen.

Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten.

Zweiter Bericht.

Nachdem in der Sitzung vom 23. April 1908[1] über die Unternehmungen des nunmehr 136 Mitglieder zählenden Verbandes für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten bis etwa Anfang 1908 Bericht erstattet wurde, handelt es sich jetzt um Entsprechendes in den seitdem verflossenen zwei Jahren.

Damals konnte schon über eine beträchtliche Zahl, etwa 20, in Angriff genommener Arbeiten berichtet werden, von denen aber erst wenige zum Abschluß gelangt waren. Seitdem hat sich, besonders auch auf Anregung der HH. Precht in Staßfurt und F. Rinne in Leipzig, eine recht erfolgreiche Tätigkeit entwickelt, welche sich in den nachher zu erörternden Detailarbeiten äußert, dazu aber auch in der Inangriffnahme größerer Unternehmungen, Anlage von Sammlungen, Kontrollversuchen usw.

I. Detailarbeiten.

Die sich auf die Kalisalzlagerstätten beziehenden Arbeiten der Mitglieder, welche zum Teil durch Verbandsmittel unterstützt wurden, sind von der Zentrale aus den Mitgliedern in letzter Zeit zugesandt, was die anfangs gedachte Gründung einer Zeitschrift in geeigneter Weise ersetzt.

Es möge hier die Zusammenstellung dieser Arbeiten folgen, unter gelegentlicher Beifügung einer kurzen Notiz, insoweit die betreffende Abhandlung insbesondere in chemischer Hinsicht dazu Veranlassung gibt, was z. B. bei zusammenfassenden Darstellungen überflüssig ist.

Verzeichnis der von Mitgliedern des Verbandes in den Jahren 1907 bis Anfang 1910 veröffentlichten Arbeiten.

D'Ans, Dr. J., Darmstadt. Neutrale Tripelsulfate des Kalziums. (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **41**, S. 1777.)

(Für die Salzlagerstättenkunde besonders die künstliche Darstellungsmethode des Polyhalit wichtig.)

---

[1] Seite 353.

Derselbe. Untersuchungen über Kalziumalkalisulfate. (Habilitationsschrift. Voß, Leipzig 1909.)

(Überblick der Existenzgebiete aller bekannten Kalzium-Alkalidoppelsulfate im Temperatur-Konzentrationsdiagramm zwischen 0—100°; Löslichkeitsbeeinflussung durch verschiedene Elektrolyte und Rohzucker.)

Biltz, Prof. Dr. W. und Marcus, E., Clausthal. Über das Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagerstätten. (Zeitschr. f. anorg. Chemie **62**, S. 183, und Kali 1909, S. 189.)

Die Verfasser bearbeiteten das Normalprofil der primären Ablagerung im Berlepschbergwerk, Staßfurt, und ein Profil im Bergwerk Herzynia, Vienenburg. Das Ammoniak ist an das Karnallitmineral gebunden, der höchstgefundene Gehalt 0.77 mg in 10 g Salz mit 51.7 Prozent Karnallit, also weniger als 0.01 Prozent. Auch bituminöser Salzton von Vienenburg deutlich ammoniakführend. Nitrit nicht vorhanden. Nitrat nur in den mittleren Salztonschichten (0.16 bzw. 0.03 mg in 10 g), in welchen Zimmermann Versteinerungen entdeckt hat [Ref. Neues Jahrbuch f. Min. Jahrgang 1909, Bd. 11, S. 186).]

Derselbe. Nachtrag zu obiger Mitteilung. (Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, S. 215, und Kali 1909, S. 512.)

(Weitere Analysen von Salzton aus Schönebeck stimmen mit den früheren überein. — Aus den früheren Bestimmungen war berechnet, daß ein durch Auflösen des Salzlagers entstandenes künstliches Meerwasser normaler Salzkonzentration 0.056 mg NH_3 pro Liter enthalten würde. Diese Zahl zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit den Analysen von Gebbings, Chemiker der Deutschen Südpolarexpedition [0.05 mg NH_3 pro Liter].)

Derselbe. Vorkommen von Kupfer in dem Staßfurter Kalisalzlager. (Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, S. 236, und Kali 1909, S. 481.)

(Im älteren Steinsalz und im Karnallitgestein von Berlepsch, Staßfurt, 2 mg Cu in 4 kg Salz in löslicher Form vorhanden. In den dunklen Schnüren des alten Steinsalzes die anderthalbfache Menge, im Salzton bis zehnfache Menge, und zwar wahrscheinlich in sulfidischer Form. Die Kupferführung des Salztons ist auf einen Adsorptionsprozeß zurückzuführen, was synthetisch-experimentell begründet wurde.)

Boeke, Prof. Dr., Leipzig. Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium sowie über das Vorkommen des Broms und Fehlen von Jod in den Kalisalzlagerstätten. (Zeitschr. f. Kristallographie usw. **45**, S. 346.)

Derselbe. Vorkommen von Brom und Jod in den Kalisalzlagerstätten. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1908 und Kali 1908, S. 392.)

(Zum größten Teile zusammengefaßt in den Sitzungsber. der Preuß. Akad. der Wissenschaften. 1908, 439—441.)

Derselbe. Rinneit, neugefundenes eisenchlorürhaltiges Salzmineral. (Kali 1908, S. 514, und Zentralbl. f. Min. usw. 1909, S. 72.)

Derselbe. Das Rinneitvorkommen von Wolkramshausen am Südharz. (Neues Jahrbuch f. Min. usw. Jahrg. 1909, Bd. II, S. 19.)

Derselbe. Die künstliche Darstellung des Rinneits auf Grund seines Löslichkeitsdiagramms. (Sitzungsber. der Preuss. Akad. der Wiss. 1909, S. 632.)

(Rinneit $FeCl_3 \cdot 3KCl \cdot NaCl$, mit unterer Bildungstemperatur aus den Komponenten 26°4, wurde ungefähr gleichzeitig in Wolkramshausen und im Bergwerke Hildesia, Dickholzen bei Hildesheim, gefunden. Petrographische Untersuchung des Nebengesteins [Anhydrithartsalz] der Rinneitlinsen. Angabe einer graphischen Darstellung der Salzgesteine. Dazu Vorschlag von F. Rinne, eine rationelle Nomenklatur der Salzgesteine betreffend.)

Derselbe. Isotrimorphismus von Karnallit und Bromkarnallit. (Zentralbl. f. Min. usw. Jahrg. 1908, Nr. 23, S. 710.)

(Rhombisch-pseudohexagonal von 0 bis 12.2 Molekülprozent Bromkarnallit. Tetragonal von 12.2 bis 85 Molekülprozent Bromkarnallit. Rhombisch-pseudotetragonal zon 85 bis 100 Molekülprozent Bromkarnallit. Kristallographische Daten.)

Derselbe. Vergleich des mineralogischen Aufbaues der Staßfurter Kalisalzablagerungen mit den Ergebnissen der van 't Hoffschen Untersuchungen. (Vortrag, gehalten 1908 in der Versammlung der Naturforscher und Ärzte in Köln. Verhandlungen, S. 178.)

Derselbe. Eine neue Verbindung von Eisenchlorür und Chlormagnesium. (Vorläufige Mitteilung.) (Kali 1909, Heft 7, S. 147.)

(Die Verbindung $MgCl_2 \cdot FeCl_2 \cdot 8H_2O$ bildet sich bei 22°8 aus dem Komponenten. Das Auftreten in den Salzlagern ist wahrscheinlich.)

Derselbe. Die Kristallisationsschemata der Kalisalze und ihre Anwendung auf das natürliche Vorkommen. (Gaea 1909, Heft 6.)

(Übersicht über die Resultate der van 't Hoffschen Kristallisationsversuche an Kalisalzen und über die Anwendungen dieser Studien auf das natürliche Vorkommen.)

Derselbe. Eine graphische Darstellung der Salzgesteine und ihre Anwendung auf die verbreitetsten Salzarten. (Kali 1910, Heft 1, S. 1.)

(Darstellung der Zusammensetzung von Karnallitgestein, Sylvinit, Anhydrithartsalz, Kainit, Langbeinithalit, Vanthoffitgestein an Hand eines sechsstrahligen Achsensystems in der Ebene.)

Derselbe. Eine einfache graphische Anwendungsmethode der Zahlenergebnisse bei van 't Hoffs Untersuchungen. (Zeitschr. f. Kristallographie usw. 1910, Bd. **47**, 3. Heft, S. 273.)

(Eindeutig quantitative Darstellung im Dreieck; Berechnung dor während der Kristallisation ausfallenden Salzmengen mittels des Schwerpunktsprinzips. Anwendung auf Meerwasser und auf eine Syngenit ergebende Lauge.)

Derselbe. Übersicht der Mineralogie, Petrographie und Geologie der Kalisalzlagerstätten. (Verlag von Stange, Berlin 1909.)

Derselbe. Het ontstaan der mineralen, Antrittsrede. (Chemisch Weekblad 1908, Nr. 38.)

Cornu, Dr., Leoben. Über den Pleochroismus des blauen Steinsalzes infolge orientierten Druckes. (Kali 1907, Heft 21, S. 417.)

(Preßt man blaues Steinsalz senkrecht zu zwei Spaltflächen, so bleiben die gepreßten Flächen blau, die darauf senkrechten werden rotviolett; letztere zeigen im polarisierten Licht Pleochroismus zwischen Berlinerblau und Purpurrot. Violettes Steinsalz und Sylvin verhalten sich analog.)

Derselbe. Mineralogische und minerogenetische Beobachtungen. (Neues Jahrbuch f. Min. usw. Jahrg. 1908, Bd. I, S. 22.)

(Beobachtungen über gefärbtes Steinsalz und Analoges; Pleochroismus des durch Alkalimetalle und Kathodenstrahlen gefärbten Steinsalzes unter Einfluß von Druck; Gasentwicklung und alkalische Reaktion beim Auflösen.)

Derselbe. Über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas. (Zentralbl. f. Min. usw. Jahrg. 1908, Nr. 10, S. 305.)

Derselbe. Über den A. v. Lasaulxschen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piezopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend. (Zentralblatt f. Min. usw. Jahrg. 1908, Nr. 13, S. 394.)

(Der betreffende Versuch verlief mit negativem Resultat.)

Derselbe. Über die Verbreitung von Hydrogelen im Mineralreiche, ihre systematische Stellung und ihre Bedeutung für die chemische Geologie und die Lagerstättenlehre. (Kali 1909, S. 102.)

Derselbe. Zur Frage der Färbung des blauen Steinsalzes. (Mitt. aus dem mineralog. Inst. d. k. k. Hochschule in Leoben, 1909, III.)

(Verfasser hält die Anwesenheit von metallischem Na im blauen Steinsalze für erwiesen; vgl. Ref. v. Boeke, N. Jahrbücher 1909, II, 188. Andere Meinungen sprachen in letzter Zeit aus:

W. Prinz, Bull. de la Soc. belge de Géol. 1908, **22**, 63—82; vgl. Ref. v. Boeke, N. Jahrbücher 1909. II, 187.

G. Spezia, Zentralblatt f. Min. 1909, 398—404; vgl. besonders:

C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1909, 53—68.

Die Frage muß noch als offen betrachtet werden.)

Ehrhardt, Dr. R., Lübtheen. Neue Trockenverfahren für Chlorkalium und Düngesalze. (Kali 1907, Heft 4, S. 57.)

Erdmann, Prof. Dr., Halle a. S. Die Chemie und Industrie der Kalisalze. (In Deutschlands Kalibergbau 1907.)

Derselbe. Die Entstehung der Kalisalzlagerstätten. (Vortrag, Zeitschr. f. angew. Chemie, XXI. Jahrg. 1908, Heft 32, S. 1685, und Kali 1908, Heft 16, S. 362.)

(Der Verfasser bestreitet die Barrentheorie von Ochsenius, schließt sich der Waltherschen Theorie an, daß ein großer Binnensee allmählich eintrocknete und seine Mutterlaugensalze an der tiefsten Stelle, in Mitteldeutschland, ablagerte, während Flüsse und Bäche das Salz aus der

Peripherie den zentralen Stellen noch weiter zuführten. Als Beweis wird insbesondere die reichliche Anhydritausscheidung (an Stelle von Gips) zu Anfang der großen Kristallisationsvorgänge angeführt. Reichhaltige Literaturangaben, viel wichtiges Zahlenmaterial.)

Derselbe. Über das Vorkommen von Jod in Salzmineralien. (Zeitschr. f. angew. Chemie, XXIII. Jahrg., Heft 8, S. 342 ff.)

(Eine systematische quantitative Verfolgung zeigte, daß Jod sich wesentlich im Kainit vorfindet (8.7 mg pro 10 kg in Kalusz); daneben in Sylvin (0.4 mg in Neu-Staßfurt) und Steinsalz (1.7 mg in Kossow.)

Derselbe. Zwei neuere Gasausströmungen in deutschen Kalisalzlagerstätten. (Aus „Kali" 1910, Heft 7.)

(Im Salzwerk Leopoldshall entströmt dem Karnallit seit mehreren Jahren eine hauptsächlich aus Wasserstoff bestehende Gasmischung mit 0.17 Volumprozent Helium, neben Spuren von Neon; die Gesamtmenge Helium berechnet sich auf 3 cbm pro Jahr.)

Everding, H., Friedrichsthal b. Saarbrücken. Zur Geologie der deutschen Zechsteinsalze. (In Deutschlands Kalibergbau 1907.) (Allgemeine geologische Einleitung von F. Beyschlag.)

(Auf umfassender Anschauung beruhende, grundlegende Schilderung und Diskussion der geologischen und petrographischen Verhältnisse der deutschen Kalisalzlagerstätten.)

Derselbe. Der Stand der Salzlagerstättengeologie. (Kali 1907, Heft 23, S. 460.)

Feit, Dr., Leopoldshall. Hartsalz, Sylvin, Sylvinit. (Kali 1907, Heft 13, S. 248.)

Derselbe. Darstellung des Chlorkaliums aus Hartsalz. (Kali 1909, S. 261. Sonderabdruck: Halle a. S., W. Knapp, 1909, 83 S.)

(Enthält u. a. Angaben über die Beeinflussung der Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium durch Magnesiumsulfat.)

Feit, Dr., Leopoldshall, und Przibylla, K., Vienenburg a. H. Die Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium nebeneinander in Chlormagnesiumlösungen. (Kali 1909, Heft 18, S. 393.)

Geinitz, Prof. Dr., Rostock. Die Aufschlüsse des Salzbergwerks Friedrich Franz zu Lübtheen. (Archiv des Vereins der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg, 63, 1909, S. 41.)

(Besonders konglomeratische und breccienartige Karnallitgesteine. Auch eine Langbeinit führende Schicht von Interesse. Geologisch sehr verwickelter Bau der Lagerstätte. Vgl. Ref. v. Boeke, N. Jahrb. f. Min. 1909, II, 18.)

von Görgey, Dr., Wien. Pleochroitischer Anhydrit von Staßfurt. (Tschermaks min. u. petrogr. Mitteilungen, Bd. XXVI, Heft 1 u. 2.)

(Vergleiche die Arbeiten von Cornu.)

Derselbe. Salzvorkommen aus Hall in Tirol. (Tschermaks min. u. petrogr. Mitteilungen, Bd. XXVIII, 4. Heft, 1909, S. 334.)

(Kristallographische Daten über die obengenannten Mineralien. Neu beobachtete Paragenesen: Langbeinit — Anhydrit, Astrakanit — Polyhalit.)

Graefe, Dr., Ed., Webau. Das Erdöl aus dem Kalisalzbergwerk Desdemona bei Alfeld a. d. Leine. (Kali 1908, Heft 21, S. 468.)

(Das Öl weicht stark von anderen deutschen Erdölen ab, Wietzer, Ölheimer, Elsässer. Tegernseer.)

Grupe, Dr., Berlin. Die Zechsteinvorkommen im mittleren Weser-Leine-Gebiet und ihre Beziehung zum südhannoverschen Zechsteinsalzlager. (Jahrbuch d. Kgl. Preuß. Geol. Landesanstalt f. 1908, Heft 1, und Kali 1908, Heft 16, S. 361.)

Derselbe. Über die Zechsteinformation und ihr Salzlager im Untergrunde des hannoverschen Eichsfeldes und angrenzenden Leinegebietes nach den neueren Bohrergebnissen. (Zeitschr. f. prakt. Geologie, Mai 1909, S. 185.)

Derselbe. Die stratigraphischen und tektonischen Ergebnisse der neueren Kalibohrungen im hannoverschen Eichsfelde und angrenzenden Gebiete des Leinetals. (Vortrag. 2. Jahresbericht des Niedersächsischen Geologischen Vereins zu Hannover [Geologische Abteilung der Naturhistorischen Gesellschaft zu Hannover] 1909, S. V.)

(Hervorgehoben wird u. a., daß die beiden so verschieden entwickelten Salzlager des südhannoverschen bzw. Staßfurter Typus und des Werratypus sich gegenseitig in ihrer ganzen Ablagerung entsprechen.)

Harbort, Dr., Berlin. Zur Geologie der nordhannoverschen Salzhorste. (Monatsber. d. deutschen Geolog. Gesellschaft, Bd. 62, Jahrgang 1910, Nr. 4, S. 326.)

van't Hoff, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Berlin. Ozeanische Salzablagerungen 11, 1909.

Jänecke, Dr., Hannover. Die Untersuchungen van 't Hoffs über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen in einer neuen Darstellungsform. (Kali 1907, Heft 10, S. 201.)

Johnsen, Prof. Dr., Kiel. Regelmäßige Verwachsung von Karnallit und Eisenglanz. (Zentralbl. f. Min. usw., 1909, S. 168.)

Derselbe. Über die Entstehung von Wasserstoffgas in Kalisalzlagern. (Kali 1909, Heft 6, S. 118.)

(Die orientierte Lage des Fe_2O_3 im primären Karnallit deutet auf die nachträgliche Entstehung des Fe_2O_3 innerhalb des Karnallitkristalls hin und ist eine Stütze für die Ansicht von Precht, daß ursprünglich ein Ferrosalz dem Karnallit beigemischt war.)

Krische, Dr., Leopoldshall. Die Geschichte der Anwendung der Kalisalze in der Landwirtschaft. (Kali 1907, Heft 9, S. 164.)

Derselbe. Die industrielle und landwirtschaftliche Verwertung des Kalis. (Kali 1907, Heft 12, S. 224.)

Derselbe. Die Entwicklungsgeschichte der Chemie des Kalis (Kaliums). (Kali 1908, Heft 19, S. 425.)

Derselbe. Die Geschichte der Verwertung des Kalis. (Kali 1908, Heft 20, S. 442.)

Derselbe. Die Geschichte der wichtigsten Kaliverbindungen (Kalisalze). (Kali 1909, Heft 1, S. 5.)

Derselbe. Welche Kalimengen werden durch die sämtlichen Flüsse der Erde jährlich den Meeren zugeführt? (Kali 1909, S. 75.)

Derselbe. Die Kalianalyse. (Kali 1909, Heft 6, S. 122.)

Derselbe. Entstehung, Bezeichnung, Beschaffenheit und Absatzgebiet der handelsüblichen landwirtschaftlich verwerteten Kalisalze. (Kali 1909, Heft 23, S. 501.)

Derselbe. Die Bedeutung einer feinen Mahlung und gleichmäßigen Verteilung der Kalisalze für deren landwirtschaftliche Verwertung. (Kali 1909, Heft 9, S. 196.)

Kubierschky, Dr., Eisenach. Die industrielle Verwertung der Kalisalze. (Vortrag, Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, Heft 25, und Kali 1907, Heft 14, S. 274.)

Lachmann, Dr., Breslau. Studien über den Bau von Salzmassen. (Kali 1910, S. 161 und 188.)

Levin, Dr. M., und Ruer, Dr. R., Göttingen. Über die Einwirkung von Kaliumsalzen auf die photographische Platte. (Physikal. Zeitschr. 1908, S. 248, und Kali 1909, S. 465.)

(Die Einwirkung ist nach 191 Tagen so stark wie von schwarzem Uranoxyd nach 5 Stunden.)

Derselbe. Zur Kenntnis der Radioaktivität der gewöhnlichen Materie. (Kali 1909, Heft 20, S. 444.)

(Von der Gruppe der Alkalimetalle nur K und Rb merklich radioaktiv).

Loewe, Dr., Lübtheen. Rechtliche Schwierigkeiten des Kalibergbaus in der Provinz Hannover. (Kali 1907, Heft 10, S. 183.)

Derselbe. Die bergmännische Gewinnung der Kalisalze. (In Deutschlands Kalibergbau 1907.)

Derselbe. Die Schächte der Kalibergwerke. (Kali 1907, S. 330.)

Milch, Prof. Dr., Greifswald. Über Zunahme der Plastizität bei Kristallen durch Erhöhung der Temperatur. Erste Mitteilung: Beobachtungen an Steinsalz. (Neues Jahrbuch f. Min. usw. 1909, S. 60.)

(Auf etwa 200° erwärmte Steinsalzspaltstücke lassen sich leicht biegen und drillen ohne Bruch. Starke Zunahme der Plastizität durch mäßige Temperaturerhöhung.)

Nacken, Dr., Berlin. Über die Bildung und Umwandlung von Mischkristallen und Doppelsalzen in den binären Systemen der dimorphen Sulfate von Lithium, Natrium, Kalium und Silber. (Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde. Göttingen 1907, 68 Seiten.)

(Enthält wichtige Angaben über den Glaserit, siehe später.)

Derselbe. Über Langbeinit und Vanthoffit. (Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse 1907.)

(Systematische Untersuchung der Natrium- und Kaliummagnesiumsulfate, siehe später.)

Parchow, G., Dipl.-Ing. Über den Gehalt des Karnallits an Eisenoxyd und Magnesia. (Kali 1910, Heft 5.)

(Die Eisenoxydmenge, im Maximum 0.0612 Prozent, steigt in den oberen Karnallitschichten an; Magnesiumoxyd, im Maximum 0.4 Prozent, wurde in sämtlichen Proben gefunden.)

Taxmann, H., Oberbergrat. Wirtschaftliche, rechtliche und statistische Verhältnisse der Kaliindustrie. (In Deutschlands Kalibergbau 1907.)

Prandtl, Prof. Dr., Göttingen, und Rinne, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Leipzig. Referat über von L. Prandtl und F. Rinne durchgeführte vergleichende Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Gesteinen. (Kali 1909, S. 360.)

(Angabe einer einfachen Methode zur Bestimmung der „Idealfestigkeit" von Gesteinen; angewandt u. a. auf Anhydrit.)

Precht, Prof. Dr. H., Neu-Staßfurt. Über das Vorkommen von Erdöl in dem Kalibergwerk Desdemona bei Alfeld a. d. Leine. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, S. 223, und Kali 1907, Heft 4, S. 63.)

(Siehe auch Graefe.)

Derselbe. Über die Bildung des jüngeren Steinsalzes der Zechsteinformation. (Kali 1909, Heft 10, S. 223.)

(Die dunklen Bänder im jüngeren Steinsalz von Neu-Staßfurt bestehen nicht aus Polyhalit, sondern aus Kieserit + Anhydrit. Sylvin ist im ganzen Steinsalz in kleinerer Menge regelmäßig verteilt. Der Verfasser schließt aus dem Kieseritvorkommen auf die Bildung des jüngeren Steinsalzes aus stark chlormagnesiumhaltiger Lauge, die durch die Auflösung eines früheren Karnallitlagers entstanden sind.)

Derselbe. Regarding the Question of the international Regulation of the Potash Factor.

Derselbe. Über die im Kalisalzlager stattgefundene Oxydation des Eisenchlorürs durch Wasserzersetzung unter Bildung von Wasserstoff. (Zeitschr. f. angew. Chemie, XVIII. Jahrg., Heft 49.)

(Auffindung größerer Mengen von Eisenchlorür in Urlaugen.)

Precht, Prof. Dr. J., Hannover. Studien über radioaktive Stoffe in den Salzbergwerken und über den Zusammenhang von Erdwärme und Radiumwärme. (Zeitschr. f. angew. Chemie, XXI. Jahrg., S. 1703.)

(Temperaturmessungen in Steinsalz sind wegen des großen Wärmeleitvermögens dieses Minerals und seines großen Temperaturkoeffizienten besonders günstig. Messungen in den Staßfurter Bergwerken zeigen, daß die Abweichungen mit der Tiefe von der Graden kleiner als 1 Prozent sind. In Leopoldshall wurde in etwa 400 m Tiefe bedeutende Radioaktivität nachgewiesen, welche auf Radiumemanation zurückzuführen ist.)

Przibylla, C., Vienenburg a. H. Eine Methode zur Bestimmung des Kaliums durch Maßanalyse. (Kali 1908, Heft 18, S. 401.)

Derselbe. Berechnung des Kaliumgehaltes der kalihaltigen Salzgesteine aus deren spezifischem Gewicht. (Kali 1909, S. 117.)

(Der Kaliumgehalt läßt sich bei kalihaltigen Salzgesteinen nicht befriedigend aus dem spez. Gew. ableiten; vielleicht gäbe die Radioaktivität das Gesuchte.)

Riemann, Dr., Leopoldshall. Die Entstehung der Salzlager. (Kali 1907, Heft 1, S. 2.)

Derselbe. Das Vorkommen von Kalisalzen in Chile. (Kali 1907, Heft 9, S. 157.)

Rinne, Geh. Reg.-Rat, Prof. Dr., Leipzig. Über die Umformung von Karnallit unter allseitigem Druck im Vergleich mit Stein-

salz, Sylvin und Kalkspat. (Festschrift zum 70. Geburtstage von Adolf von Koenen, gewidmet von seinen Schülern.)

(Steinsalz und Sylvin ausgezeichnet plastisch umformbar; Karnallit verhält sich ähnlich Kalkspat, auch bezüglich sekundärer Zwillingslamellierung.)

Derselbe. Thermometamorphose. (Vortrag, gehalten am 23. September 1908 in der Abt. f. Min., Geol. und Pal. Versammlung der Naturforscher und Ärzte in Köln. Verhandlungen, S. 178.)

(Besprechung der „Sammelkristallisation".)

Derselbe. Zur chemisch-mineralogischen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten. (Antrittsrede, gehalten in der Aula der Universität Leipzig am 20. November 1909. Leipzig, Veit & Co., 1910.)

Derselbe. Vergleichende Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Gesteinen. (Neues Jahrbuch f. Min. usw. Jahrg. 1909, Bd. II, S. 121.) (Versuche von L. Prandtl und F. Rinne.)

(Kennzeichnung der Methode zur Bestimmung der Idealfestigkeit von Gesteinen durch Festigkeitskurven.)

Derselbe. Durch Entgasung bewirkte Kristallisationen in Schmelzflüssen. (Neues Jahrbuch f. Min. 1909, Bd. II, S. 129.)

(Vergleich der Kristallisation von Lösungen zufolge Verdunsten des Lösungsmittels und von Schmelzen zufolge Entgasung.)

Ruff, Prof. Dr., Danzig. Über die färbende Substanz im roten Karnallit. (Kali 1907, Heft 5, S. 80.)

Stahlberg, W., Berlin. Unsere Kalisalzlager ein Geschenk des Meeres an den deutschen Boden. (Meereskunde, 1909, 7. Heft.)

Stille, Prof. Dr., Hannover. Die Kalischätze der Provinz Hannover. (Arbeiten d. Landwirtschaftskammer. 1910, 29. Heft.)

Zimmermann, Prof. Dr., Berlin. Über den „roten Salzton" und den „Pegmatitanhydrit" des jüngeren Steinsalzes. (Zeitschr. f. prakt. Geologie 1907, Heft 8, S. 268 und Kali 1907, Heft 19, S. 377.)

Derselbe. Steinsalz mit Wellenfurchen und isolierte Kristalle einer anhydritischen Pseudomorphose aus dem Pegmatitanhydrit. (Monatsber. d. deutschen geol. Gesellsch. 1908, S. 70.)

Derselbe. Pegmatitanhydrit aus dem jüngeren Steinsalz im Schachte der Adler-Kaliwerke bei Oberröblingen am See. (Monatsber. d. deutschen geol. Gesellschaft, Bd. 61, Jahrg. 1909, Nr. 1, S. 10.)

D e r s e l b e. Über den Pegmatitanhydrit. (Kali 1909, S. 309).

(Zusammenfassung seiner Untersuchungen über diese den roten Salzton überlagernde Schicht von Anhydrit und Steinsalz in schriftgranitähnlicher Verwachsung. Die eigentümlich geformten Anhydritaggregate sind wahrscheinlich Pseudomorphosen nach einem noch unbekannten primären Mineral.)

D e r s e l b e. Syngenit, Steinsalz und Sylvin als allerjüngste Neubildungen im Kalisalzbergwerk Glückauf-Sondershausen. (Kali 1909, Heft 24, S. 525.)

(Das erste deutsche Vorkommen von Syngenit hat sich gebildet an den Wänden einer Strecke im genannten Salzbergwerk, die während $3^1/_2$ Jahr [Ende 1903 bis Anfang 1907] mit Lauge aus zum Versatz dienenden Fabrikrückständen gefüllt war. Die Kristalle stimmen mit der Ausbildung des Kaluszer Vorkommens überein.)

Ein Teil dieser Untersuchungen hat die Geldmittel des Verbandes in Anspruch genommen, während andererseits die Beschaffung des Untersuchungsmaterials und sonstige Erleichterungen von den Verbandsmitgliedern gewährt wurden. Dann aber sind auch für noch nicht veröffentlichte Untersuchungen (die sich im Gang befinden) Mittel zur Verfügung gestellt.

Von den Resultaten mögen einige von chemischer Bedeutsamkeit an dieser Stelle noch besonders hervorgehoben werden:

Brom und Jod. Die Brom- und besonders die Jodfrage hat nunmehr eine ziemlich abschließende Beantwortung gefunden. Vom Brom ist die Verteilung im Karnallit allseitig verfolgt und hat zu einem einfachen Überblick des Bromvorkommens geführt (B o e k e). Das Jod, über dessen Auftreten in den Kalilagern nur qualitative und sich widersprechende Angaben vorlagen, ist jetzt in seinem Vorkommen, besonders in Kainit, vollständig quantitativ sichergestellt (E r d m a n n).

Kupfer und Eisen. Von den anderen Elementen ist einerseits das Antreffen von Kupfer hervorzuheben (B i l t z).

Das Vorkommen des Eisens wurde von mancher Seite neu beleuchtet, zumal durch Entdeckung des Rinneits (B o e k e), das die nicht so zahlreichen Salzgesteine um eins bereichert. Dann aber wurde auch das Vorkommen von Eisenglanz im Karnallit qualitativ und quantitativ (R u f f, J o h n s e n, P a r c h o w) studiert. In erster Hinsicht ließ sich die besondere Orientierung im Karnallit nachweisen, was wohl die sekundäre Bildung darin wahrscheinlich macht; quantitativ zeigte sich die Menge derart, daß sie unter Einfluß der im Karnallit vorkommenden Magnesia entstanden sein kann, was beides die Hypothese von H. P r e c h t über die Entstehungsweise des Eisenoxyds stützt.

R a d i o a k t i v i t ä t. Direkte Andeutungen über das Vorkommen von Radium resp. dessen Emanation wurden von J. P r e c h t erhalten. Daneben sind einige Erscheinungen verfolgt, die mit Radioaktivität zusammenhängen können.

In erster Linie kommt dabei das Auffinden einer bedeutenden Heliumausströmung in Betracht (E r d m a n n); neben Radium konnte hierbei an das vielleicht radioaktive Kalium (L e v i n) gedacht werden, aber auch an das vermutete radioaktive Alkalimetall, das sich dem Zäsium angliedern würde. Hier liegt vielleicht ein fruchtbares Arbeitsfeld vor, das aber nur bei Inangriffnahme in großem Stil etwas verspricht.

Ein zweites Vorkommen, das blaue Steinsalz, mit dem vielleicht darin vorkommenden Natrium (das oben erwähnte Helium war von Wasserstoff begleitet) bringt ebenfalls den Gedanken an radioaktive Wirkungen nahe (siehe C o r n u, E r d m a n n, v o n G ö r g e y).

N e u e M i n e r a l v o r k o m m e n. Die nicht sehr große Anzahl von Salzlagermineralien hat sich um zwei vermehrt. Zunächst wurde der schon bekannte Syngenit zum erstenmal in Deutschland angetroffen (Z i m m e r m a n n); dann aber ist als Neufund der Rinneit, Eisenkaliumnatriumchlorid zu erwähnen (B o e k e). Von den Mineralkombinationen oder Paragenesen verdienen als neu Erwähnung Astrakanit-Polyhalit, Langbeinit-Anhydrit, deren erstere vorausgesagt wurde (v o n G ö r g e y).

S y s t e m a t i s c h e M i n e r a l s t u d i e n. Besonderes Interesse beansprucht das systematische Verfolgen der Mineralvorkommen an Hand des Temperaturkonzentrationsdiagramms. In dieser Weise läßt sich bekanntlich eine Verbindung allseitig in ihren Eigenschaften, zumal auch in ihrer Entstehungsweise kennen lernen. Seitens des Herrn N a c k e n sind in dieser Weise Glaserit, Langbeinit und Vanthoffit verfolgt. Die noch schwebende Glaseritfrage hat sich dahin gelöst, daß ein Doppelsalz der Zusammensetzung $NaK_3(SO_4)_2$ existiert, welches sich oberhalb 431° in einen Mischkristall verwandelt. Dieses Doppelsalz ist praktisch unfähig, Kaliumsulfat isomorph in sich aufzunehmen, fähig aber zur weitgehenden Aufnahme von Natriumsulfat, dessen Molekülprozentsatz dadurch auf mehr als 50 steigen kann (Arkanit). Als dankbares Objekt für entsprechende Untersuchung durch Herrn B o e k e zeigte sich auch der Rinneit, dessen künstliche Darstellung damit Hand in Hand ging.

In die gleiche Kategorie gehören die Arbeiten über Kalziumalkalisulfate (D ' A n s), über Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium (B o e k e) und über die Sulfate von Magnesium mit bzw. Natrium und Kalium, wodurch die Existenzbedingungen von Langbeinit und Vanthoffit ihre allseitige Umgrenzung fanden (N a c k e n).

Andeutungen organischer Reste. Die so spärlichen Andeutungen über das Vorkommen organischer Überreste in den Salzlagerstätten sind dann durch Beobachtung von Nitratvorkommen in den mittleren Salzschichten, in welchen Zimmermann Versteinerungen entdeckt hat, bereichert worden (Biltz) sowie durch einen bemerkenswerten Petroleumfund (Gräfe, H. Precht).

Hiermit mögen diese kurzen Randbemerkungen vom chemischen Standpunkt aus unter Verweisung auf die Angaben bei den Abhandlungen selbst ihren Abschluß finden.

II. Umfassendere Aufgaben.

Sammlungen der Mineralien und Gesteine aus den deutschen Kalisalzlagerstätten.

Bereits bei der Gründung des Verbandes zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten wurde auf die Notwendigkeit, umfassende Salzsammlungen anzulegen, hingewiesen, besonders mit Rücksicht auf den immer schneller vor sich gehenden Abbau und den damit verbundenen unersetzlichen Verlust von wohl einzig dastehenden Naturdokumenten. Als in der Sitzung des Verbandsausschusses im Oktober 1908 dieser Gegenstand beraten wurde, stellte sich als besonders wertvoll heraus, die sogenannten Paragenesen möglichst vollständig zusammenzubringen, da dieselben das einfachste Bindeglied zwischen chemischer Untersuchung und Naturvorkommen bilden.

Sehr erfreulicherweise erbot sich Herr Geheimrat Prof. Dr. Liebisch, eine solche Sammlung in der Mineralogisch-Petrographischen Abteilung des Museums für Naturkunde in Berlin aufzustellen. In Verbindung damit ging vom Verband aus an die Direktionen unserer Kalisalzwerke die Bitte, die Errichtung dieser paragenetischen Sammlung durch Zuwendung kennzeichnender Mineralien und Gesteine der Salzlagerstätten zu unterstützen. Erfreulicherweise sind von den Direktionen verschiedener Kalisalzwerke manche lehrreiche Stücke bereits eingesandt worden. Es hat sich aber doch herausgestellt, daß die geplante möglichst vollständige Kollektion nicht anders als durch eigenes Sammeln zu erreichen ist. Eine dreigliedrige Kommission, bestehend aus den Herren Belowsky, Nacken und Boeke, hat sich dazu bereit erklärt, und die Sammelreisen haben bereits ihren Anfang genommen, so daß alsbald auch wohl an dieser Stelle ein umfassender Bericht über die betreffende Sammlung erfolgen wird.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß in der dem Herrn Geheimrat Prof. Dr. Beyschlag als Direktor unterstellten Geologischen Landesanstalt in Berlin eine umfassende Kalisalzsammlung seit langem vorbereitet und in vorzüglichster Art zur Schau ausgestellt ist. Eine weitere kräftige Förderung dieser Sammlung neben der im Museum für Naturkunde neu zu gründenden speziell paragenetischen Schausammlung wird vom Verbande freudig begrüßt. Voraussichtlich werden sich diese beiden Sammlungen vortrefflich ergänzen, entsprechend den bei ihrem Ausbau leitenden Ideen, die bei der Sammlung der Geologischen Landesanstalt naturgemäß geologischer, bei dem der im Museum für Naturkunde zu errichtenden Sammlung mineralogisch-chemischer Art sein werden.

Sammlung photographischer Dokumente zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten.

Derselbe Gedankengang, welcher zur Förderung von Sammlungen von Salzgesteinen führte, brachte auch den Beschluß, photographische Dokumente über wichtige Aufschlüsse in den Lagerstätten zu sammeln. Es sind nun allerdings schon seit Jahren zum Teil recht gute Aufnahmen im Salzbergwerke gemacht worden, aber nicht nach einem einheitlichen Plane; auch ist das so gewonnene Bildermaterial entweder gar nicht oder doch nur schwer zu erhalten. Ein Überblick über die bisherigen Aufnahmen fehlt. Es kommt hinzu, daß gerade in letzter Zeit das Urheberrecht am photographischen Bild unter verstärkten rechtlichen Schutz gestellt ist, was natürlich die Benutzung bekannter Abbildungen erschwert.

Auf Anregung des Verbandes hat nun Herr Amtsrichter Dr. Behme in Hannover freundlichst die wichtige Arbeit einer systematischen Aufnahme einschlägiger Bilder vorläufig übernommen. Es liegen von ihm bereits eine größere Anzahl neuer, sehr guter Photographien aus Staßfurt, Neustaßfurt, Thiederhall, Nordhäuser Kaliwerke, Salzdetfurth, Schönebeck und anderen Vorkommen vor.

Wenn genügendes Material vorhanden ist, soll ein Verzeichnis gedruckt werden; auch ist geplant, eine Serie von besonders kennzeichnenden Bildern mit kurzen Erläuterungen durch Druck zu veröffentlichen. In dieser Hinsicht hatte der leider vor kurzem gestorbene Herr Dr. Hauswaldt in Magdeburg freundlichst seine Unterstützung zugesagt.

Zur Förderung dieser Sammlung spricht der Verband ebenfalls an

die Herren Betriebsdirektoren und technischen Leiter der Kaliwerke die Bitte aus, entsprechende Aufnahme für wissenschaftliche Zwecke zu gestatten, eventuell auch selbst Aufnahmen für den Verband ausführen zu lassen unter Berücksichtigung der dazu vorgeschlagenen Leitlinien bezüglich Format usw. Wenn eine gewisse Vollständigkeit erreicht ist, sollen die Negative als Eigentum des Verbandes in einem staatlichen Institut niedergelegt und verwaltet werden.

Systematische chemische Kontrolluntersuchungen.

Ein drittes umfassenderes Unternehmen, das bei Gründung des Verbandes angeregt wurde, war die Kontrolle der Fundamentaldaten, die in der Zusammensetzung der sogenannten konstanten Lösungen und in den Bildungstemperaturen von Salzmineralien und deren Paragenesen enthalten sind. Dieselben wurden nämlich im Laufe von mehr als 10 Jahren[1] von verschiedenen Beobachtern erhalten, und ihnen fehlt also der Vorteil, welcher beim Arbeiten mit einem und demselben möglichst reinen Material nach einheitlicher Methode und durch eine und dieselbe bewährte Kraft erzielt wird. Dazu kommt noch die große Erleichterung, welche ungefähre Kenntnis der betreffenden Daten mit sich bringt; diese Vorarbeit nahm bisweilen Monate in Anspruch und mag wohl gelegentlich eine gewisse Erschlaffung mit sich gebracht haben, als gerade die Hauptsache, das Endresultat, in Untersuchung kam. Die Sicherstellung dieser Daten hat aber einen besonderen Wert, da sonst bei scheinbarem Gegensatz mit dem Naturbefund immer wieder die Frage auftaucht, ob wohl die chemischen Angaben vollständig sicher sind, und diese Sicherheit ist zu erreichen.

In höchstem Grade dankenswert war es also, daß Herr Professor Gutbier in Erlangen die Leitung der betreffenden Kontrollbestimmungen übernehmen konnte, welche die Herren Debler und Grünewald ausführten, unter Mitbeteiligung der Herren Lehramtskandidaten Albang und Thäter.

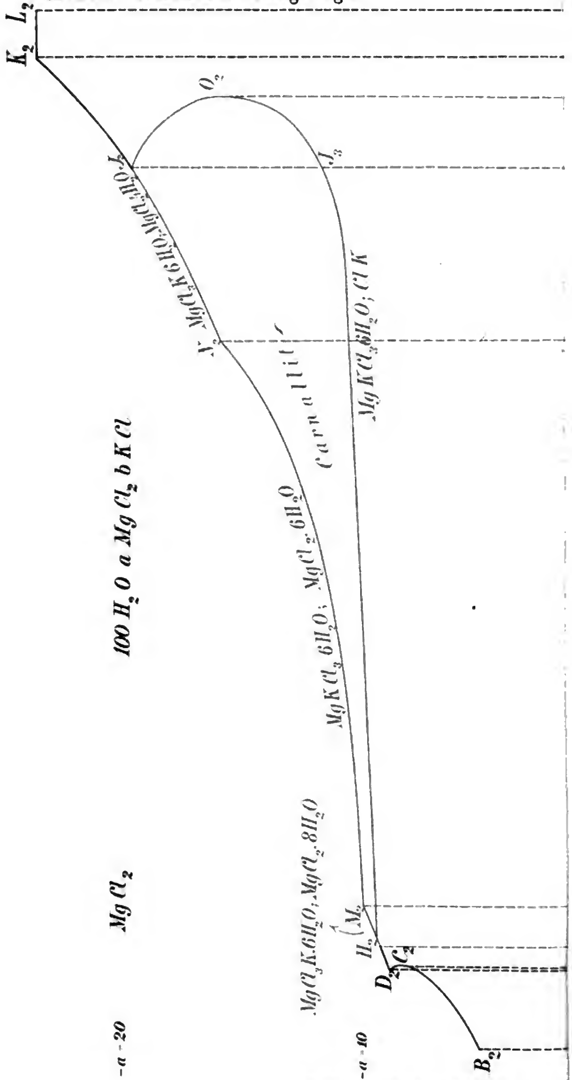
Die voraussichtlich 2 Jahre in Anspruch nehmenden Arbeiten wurden Ende vorigen Jahres angefangen, und bisher ist neu bestimmt worden die Sättigung an: Chlorkalium; Chlormagnesium; $MgSO_4$, $7H_2O$; Kaliumsulfat; Chlorkalium und Karnallit; Chlormagnesium und Karnallit; Chlormagnesium und $MgSO_4$, $6H_2O$; $MgSO_4$, $7H_2O$ und $MgSO_4$, $6H_2O$; Kaliumsulfat und Chlorkalium; Chlornatrium; Chlornatrium und $MgCl_2$, $6H_2O$; Chlornatrium und Chlorkalium; Chlornatrium und Na_2SO_4.

---

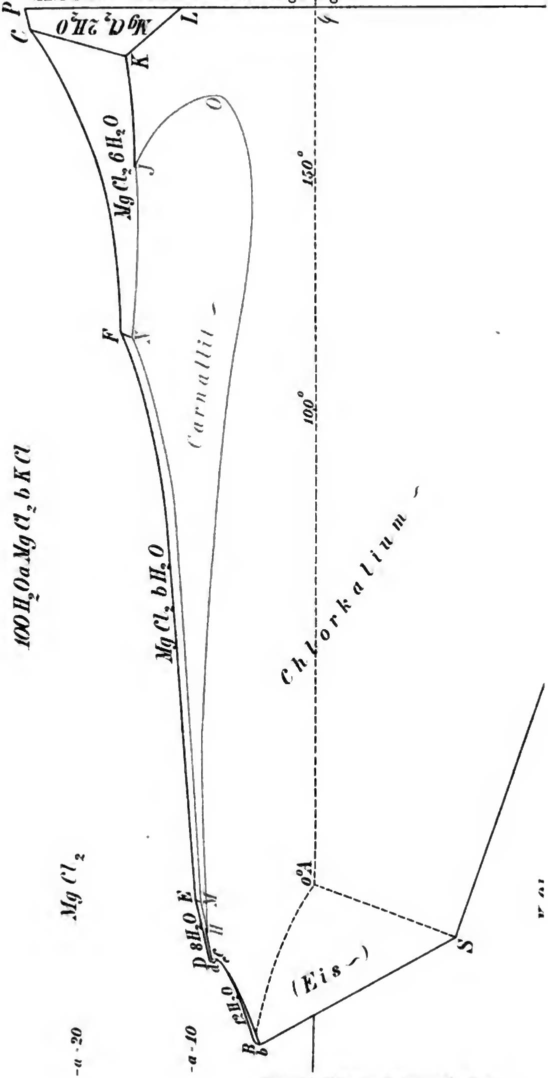
[1] Siehe van 'tHoff: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.

Herausgabe von Monographien wichtiger Kalisalzvorkommen.

Nachdem insbesondere durch Everding auf die Typen der Kalisalzlager hingewiesen ist, erscheint es von großer Wichtigkeit, wissenschaftlich bedeutsame Lagerstätten monographisch zu bearbeiten, und zwar sowohl in geologischer und petrographischer, als auch in chemischer Hinsicht durch Aufstellung „chemischer Profile". Eine Reihe von einschlägigen Arbeiten ist im Gange.



Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig



Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig.

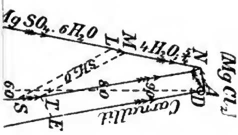


Fig. 4.

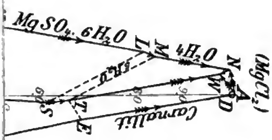


Fig. 3.

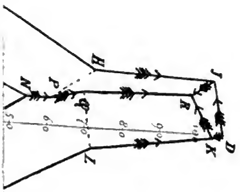
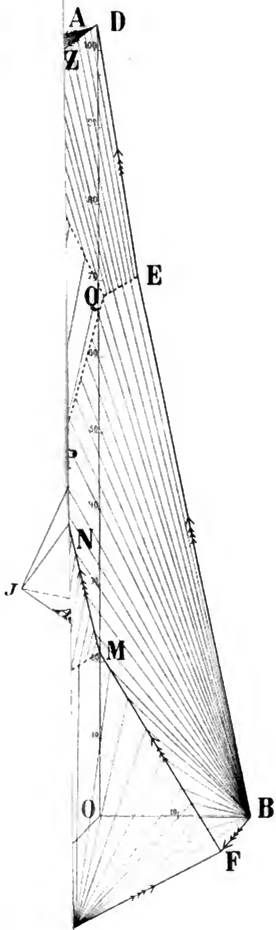


Fig. 2.

g. 2.



2.

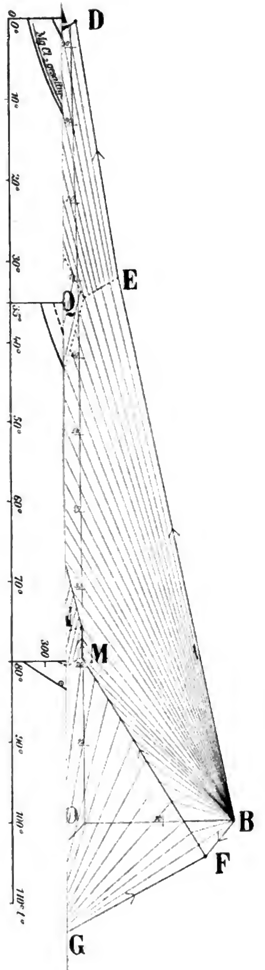
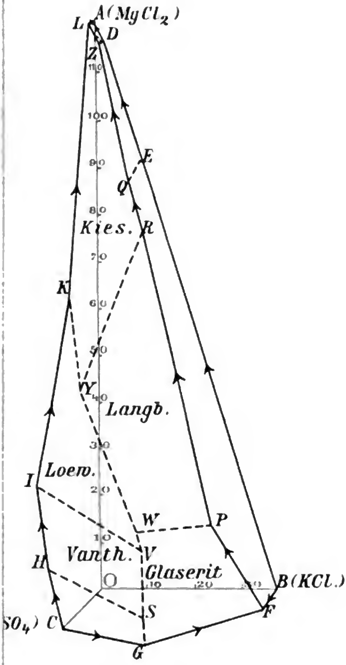
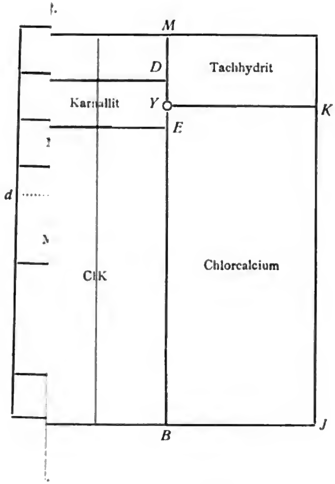
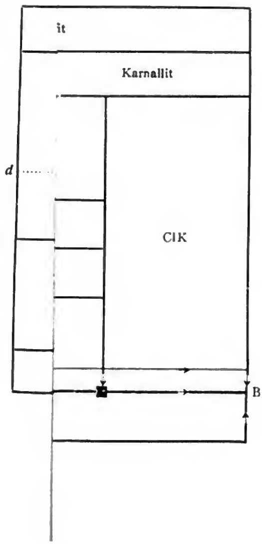
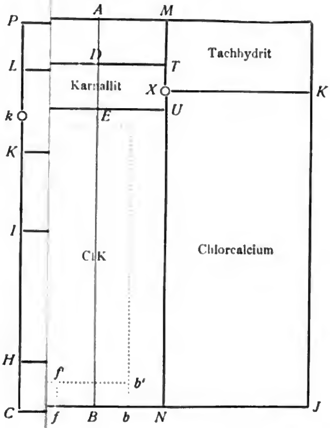


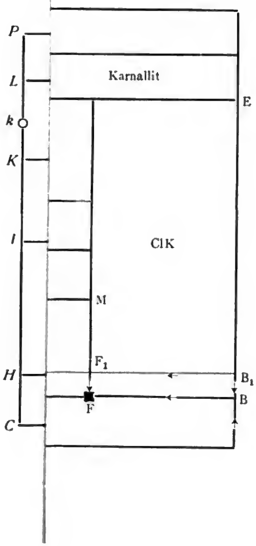
Fig. 3.


A(MgCl2)
L
D
Z
E
Q
R
Kies.
K
Y
Langb.
Loew.
I
W
P
Vanth.
V
H
Glaserit
O
B(KCl.)
S
F
SO4) C
G


M
D
Tachhydrit
Karnallit
Y
K
E
d
ClK
Chlorcalcium
B
J


it
Karnallit
d
ClK
B


A
M
P
D
L
T
Tachhydrit
Karnallit
X
K
k
E
U
K
I
ClK
Chlorcalcium
H
f'
b'
C
f
B
b
N
J


P
L
Karnallit
E
k
K
I
ClK
M
F_1
H
B_1
B
F
C